



Estudo do mecanismo de conversão de zinco na presença de ânions alternativos ao cromato

Cosmelina Gonçalves da Silva

► To cite this version:

Cosmelina Gonçalves da Silva. Estudo do mecanismo de conversão de zinco na presença de ânions alternativos ao cromato. Other. Université Pierre et Marie Curie, 2007. Portuguese. NNT : 2007PAO66144 . tel-01357673

HAL Id: tel-01357673

<https://theses.hal.science/tel-01357673>

Submitted on 30 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité :
ELECTROCHIMIE

Présentée par :
Cosmelina GONÇALVES DA SILVA

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :
**ETUDE DU MECANISME DE CONVERSION DU ZINC EN
PRESENCE D'ANIONS ALTERNATIFS AU CHROMATE**

Soutenue le 12 Avril 2007

devant le jury composé de :

M. Bernard TRIBOLLET	Directeur de thèse
M. Oscar MATTOS	Directeur de thèse
M ^{elle} Nadine PEBERE	Rapporteur
Mme Jane ZOPPAS-FERREIRA	Rapporteur
M. Kevin OGLE	Examineur
M. Pedro DE LIMA NETO	Examineur

DA SILVA, COSMELINA GONÇALVES

Estudo do mecanismo de conversão de zinco
na presença de ânions alternativos ao cromato
[Rio de Janeiro] 2007

XIII, 85 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Camadas de conversão
2. Mecanismo reacional
3. Técnicas eletroquímicas

I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me abençoar todos os dias;

À minha família, por todo o carinho, apoio, incentivo e confiança em minhas decisões;

Ao Prof. Dr. Oscar Rosa Mattos e Profa. Dra. Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, pela amizade, ajuda e orientação valiosas durante todo este trabalho e por terem depositado em minha pessoa enorme confiança;

Ao Dr. Bernard Tribollet, Dr. Vincent Vivier e Dr. Hubert Perrot, pela amizade, ajuda e orientação;

A Stephan Borensztajn, pelas micrografias de MEV e análises de EDS e a Catherine Debiemme-Chouvy, pelas análises de XPS;

À Profa. Jane Zoppas Ferreira e à Dra. Nadine Pébère, por aceitarem ser Rapporteurs e aos membros da banca examinadora, pelas sugestões valiosas;

Aos amigos do LNDC e do LISE, pelo companheirismo, amizade, pelos momentos de descontração, pelo convívio e ajuda na realização deste trabalho;

Aos colegas do PEMM, pelo convívio e companheirismo durante todo esse período de curso;

Aos professores do PEMM, por terem contribuído para a minha formação acadêmica;

A todos os servidores e funcionários do PEMM, pela ajuda e convívio;

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação acadêmica, profissional e humana;

À CAPES, FAPERJ e Programa ALFA (RICICOP II) pelo suporte financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

ESTUDO DO MECANISMO DE CONVERSÃO DE ZINCO NA PRESENÇA DE ÂNIONS ALTERNATIVOS AO CROMATO

Cosmelina Gonçalves da Silva

Abril/2007

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Bernard Tribollet

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo deste trabalho foi estudar o mecanismo de formação de camadas de conversão à base de molibdato sobre zinco.

Este estudo foi baseado, principalmente, na utilização de técnicas eletroquímicas, tais como cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medidas de pH interfacial, microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM), como também na utilização de técnicas de caracterização superficial, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

A partir dos resultados obtidos com as técnicas citadas, um mecanismo para a formação das camadas de conversão à base de molibdato sobre zinco para os banhos com pH 3,00 e 5,00 foi proposto.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

STUDY OF THE ZINC CONVERSION MECHANISM IN THE PRESENCE OF
ALTERNATIVES ANIONS TO THE CHROMATE

Cosmelina Gonçalves da Silva

April/2007

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Bernard Tribollet

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this work was to study the mechanism of formation of molybdate-based conversion coatings on zinc.

This study was based, mainly, on the use of electrochemical techniques, such as chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), interfacial pH measurements, electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and scanning electrochemical microscopy (SECM), as well as on the use of surface characterization techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

From the results obtained by means of the techniques mentioned, a mechanism for the formation of molybdate-based conversion coatings on zinc for the baths with pH 3.00 and 5.00 was proposed.

Résumé de la thèse présentée à COPPE/UFRJ comme requise pour l'obtention du titre de Docteur en Science (D. Sc.)

ÉTUDE DU MÉCANISME DE CONVERSION DU ZINC EN PRÉSENCE
D'ANIONS ALTERNATIFS AU CHROMATE

Cosmelina Gonçalves da Silva

Avril/2007

Directeurs de thèse: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Bernard Tribollet

Département: Ingénierie Métallurgique et des Matériaux

Le but de ce travail était d'étudier le mécanisme de formation des couches de conversion de molybdate formés sur le zinc.

Cette étude a été basé, principalement, dans l'utilisation des techniques électrochimiques, comme chronopotentiometrie, impédance électrochimique (SIE), mesures de pH interfacial, microbalance électrochimique à cristal de quartz (MECQ) et microscopie électrochimique à balayage (SECM), comme aussi dans l'utilisation des techniques de caractérisation superficielles, comme microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie de rayons-X à sélection d'énergie (EDS) et spectroscopie de photoélectrons-X (XPS).

À partir des résultats obtenus avec les techniques citées, un mécanisme pour la formation des couches de conversion de molybdate formés sur le zinc pour les bains avec pH 3,00 et 5,00 a été proposé.

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
2 O ESTADO DA ARTE	5
2.1 Camadas de conversão à base de cromato	5
2.1.1 O processo de cromatização	5
2.1.2 Mecanismo de formação das camadas de conversão à base de cromato	7
2.2 Camadas de conversão à base de molibdato	12
2.2.1 Propriedades das camadas de conversão à base de molibdato	12
2.2.2 O processo de obtenção de camadas de conversão à base de molibdato	13
2.2.3 Estudo das camadas de conversão à base de molibdato	14
2.2.4 Inibidores de corrosão à base de molibdato	19
2.2.4.1 Mecanismo de inibição da corrosão pelo molibdato	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Condições de estudo	21
3.2 Caracterização das camadas de conversão	22
3.3 Eletrodos de referência e auxiliar	22
3.4 Cronopotenciometria	22
3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica	23
3.6 pH interfacial	24
3.7 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo	26
3.7.1 Relação massa-frequência: Lei de Sauerbrey	28
3.7.2 Montagem experimental	29
3.8 Microscopia eletroquímica de varredura	33
3.8.1 Montagem experimental	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Cronopotenciometria	42

4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica	44
4.3 pH interfacial	57
4.4 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo	60
4.5 Microscopia eletroquímica de varredura	67
4.6 Mecanismo de conversão do zinco em presença de molibdato	73
 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	 75
 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 78

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Perda de massa do zinco e espessura da camada de cromatização em função do tempo de conversão [4].	9
FIGURA 2 - Relação entre pH e potencial para o aço tratado nos banhos de molibdato após 30 min (o-o) e 60 min (Δ - Δ) de imersão em Na_2SO_4 0,1 M, a 22 °C [31].	15
FIGURA 3 - Célula eletroquímica a três eletrodos.	23
FIGURA 4 - Esquema para as medidas de pH interfacial.	25
FIGURA 5 - Cristal de quartzo com depósitos de ouro em ambas as faces.	27
FIGURA 6 - Montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ durante as eletrodeposições de zinco.	30
FIGURA 7 - Montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ durante a conversão.	31
FIGURA 8 - Microcélula utilizada nas medidas de MECQ.	32
FIGURA 9 - Montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ com uma microcélula.	33
FIGURA 10 - Representação dos modos feedback negativo (a) e positivo (b) [62].	34
FIGURA 11 - Curvas de aproximação sobre um substrato isolante (curvas em azul) e um condutor (curvas em vermelho) [62].	35
FIGURA 12 - Montagem experimental utilizada nas medidas de SECM.	38
FIGURA 13 - Curva de aproximação sobre a resina que envolve o eletrodo de zinco em Na_2SO_4 0,01 M. $v_z = 2 \mu\text{m s}^{-1}$. ($L = d / a$ e $V_{\text{Re}_{\text{Norm}}} = V_{\text{Re}} / V_{\text{Re}_0}$).	39
FIGURA 14 - Curva de aproximação sobre o depósito de ouro do cristal de quartzo. $v_z = 2 \mu\text{m s}^{-1}$. ($L = d / a$).	40
FIGURA 15 - Montagem experimental utilizada nas medidas de SECM-MECQ.	41
FIGURA 16 - Evolução do E_{oc} do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00.	43
FIGURA 17 - Evolução do E_{oc} do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00.	43

- FIGURA 18 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (0 (a), 2 (b) e 5 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00. 45
- FIGURA 19 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (10 (a), 15 (b) e 30 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00. 46
- FIGURA 20 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (0 (a), 2 (b) e 5 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00. 48
- FIGURA 21 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (10 (a), 15 (b) e 30 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00. 49
- FIGURA 22 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 0 rpm. 51
- FIGURA 23 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 1000 rpm. 52
- FIGURA 24 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 0 rpm. 53
- FIGURA 25 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 1000 rpm. 54
- FIGURA 26 - Espectros de EDS do eletrodo de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e 5,00 (c), durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm. 55
- FIGURA 27 - Espectros de XPS do eletrodo de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e 5,00 (c), durante 2 min e com velocidade de rotação de 0 rpm. 56
- FIGURA 28 - Evolução do pH *interfacial* (a) e do E_{oc} (b) do zinco eletrodepositado sobre uma malha de platina em função do tempo de conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00. 59

- FIGURA 29 - Variação de frequência do quartzo durante eletrodeposição de zinco sobre o depósito de ouro ($0,2 \text{ cm}^2$). 60
- FIGURA 30 - Variação de frequência do quartzo durante a conversão do zinco em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b). 63
- FIGURA 31 - Variação de frequência do quartzo durante a conversão do zinco em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b), utilizando uma microcélula. 64
- FIGURA 32 - Micrografias do eletrodepósito de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e pH 5,00 (c). (MECQ utilizando uma microcélula). 65
- FIGURA 33 - Espectros de EDS do eletrodepósito de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e 5,00 (c). (MECQ utilizando uma microcélula). 66
- FIGURA 34 - Curva de aproximação sobre o eletrodo de zinco (a) e sobre o eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm (b), em Na_2SO_4 0,01 M. $v_z = 2 \mu\text{m s}^{-1}$. ($L = d / a$ e $V_{\text{Re}_{\text{Norm}}} = V_{\text{Re}} / V_{\text{Re}_{\infty}}$). 68
- FIGURA 35 - Imagens SECM do eletrodo de zinco em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M: (a) 1 h, (b) 2 h 30 min, (c) 4 h e (d) 5 h 30 min. 69
- FIGURA 36 - Imagens SECM do eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M: (a) 1 h, (b) 2 h 30 min, (c) 4 h e (d) 5 h 30 min. 70
- FIGURA 37 - Imagens SECM do eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M: (a) 1 h, (b) 2 h 30 min, (c) 4 h e (d) 5 h 30 min. 72
- FIGURA 38 - Imagens SECM do eletrodepósito de zinco durante conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b). 72

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades físicas de alguns molibdatos simples.	13
TABELA 2 - Resultados de testes de névoa salina [32].	16
TABELA 3 - Concentração de molibdato e ácido fosfórico nos banhos de conversão.	21
TABELA 4 - Resultados das análises de XPS para as camadas obtidas em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00, durante 2 e 30 min e com velocidade de rotação de 0 rpm.	57

LISTA DE SIGLAS

EDR - Eletrodo de disco rotatório

EDS - Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

EIE - Espectroscopia de impedância eletroquímica

HF - Alta frequência

MECQ - Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

SECM - Microscopia eletroquímica de varredura

SMS - Eletrodo de sulfato mercurioso saturado

UME - Ultramicroeletrodo

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

1 INTRODUÇÃO

A proteção de superfícies metálicas é um fator importante no tempo de vida útil de materiais quando submetidos à ação de ambientes agressivos, o que leva a um crescente desenvolvimento na tecnologia de revestimentos protetores. Vários setores industriais como o automobilístico e o de eletrodomésticos buscam melhorar as propriedades anticorrosivas de seus produtos com a aplicação de revestimentos metálicos sobre o aço, utilizando geralmente depósitos de zinco ou de ligas deste metal. Tal utilização deve-se: 1) à proteção catódica imposta pela camada de zinco ao substrato ferroso, pois o zinco possui um potencial de eletrodo padrão ($E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V vs. Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)}$) [1] menor que o do ferro ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V vs. EPH}$) [1] e na formação do par galvânico Zn/Fe o zinco sofrerá oxidação preferencial em relação ao ferro; 2) ao baixo custo; 3) às facilidades de aplicação e 4) às suas características físico-químicas.

Além disso, é bastante comum a aplicação de tintas em aços galvanizados com o intuito de conferir uma proteção adicional ao substrato ferroso, considerando-se também o fator estético. Entretanto, a eficiência da proteção anticorrosiva conferida pelas tintas é significativamente influenciada pela sua aderência à superfície metálica.

Existem diversas técnicas de aplicação de recobrimentos de zinco sobre aço, tais como galvanização por imersão a quente ou por deposição eletrolítica, metalização e pintura com tintas ricas em zinco. Contudo, a camada de zinco pode sofrer desgastes, manchamento, descoloração ou desenvolver marcas de impressão digital, que ocorrem durante o manuseio, no qual vestígios de suor humano, que contém produtos agressivos ao zinco, como ácido láctico e cloreto de sódio, ficam impregnados na superfície do zinco, comprometendo seu aspecto estético. Por este motivo, os revestimentos de zinco devem receber um pós-tratamento com o objetivo de retardar a formação desses produtos de corrosão, evitando assim alterações no seu aspecto durante, no mínimo, o período de armazenamento e transporte, destacando-se a aplicação dos chamados revestimentos de conversão, ou camadas de conversão. Em geral, as camadas de conversão, além de conferir melhores propriedades anticorrosivas ao material, servem de base para a aplicação posterior de tintas em substratos metálicos onde a aderência direta dos revestimentos orgânicos não é boa. Essas camadas são originárias de tratamentos químicos feitos nas superfícies metálicas, daí também serem conhecidas

como camadas de conversão química. O modo de atuação de um tratamento de conversão consiste em transformar a superfície do substrato metálico do estado ativo para o estado passivo. A camada assim formada consiste de uma mistura de produtos de corrosão do substrato e espécies reduzidas dos íons presentes no banho de conversão atuando como barreira contra a corrosão, aumentando, desse modo, o tempo de vida útil de materiais metálicos.

O mecanismo de formação das camadas de conversão ainda não está bem estabelecido. Acredita-se que ao contato da superfície metálica com o banho o processo se inicia por um ataque ácido, que resulta na oxidação do metal e reações de redução, com elevação do pH na interface metal/solução que promove a precipitação de uma camada na superfície do metal. Sabe-se que esta formação ocorre obedecendo a uma corrente global nula, resultando de uma componente da oxidação do metal e uma componente de redução do meio [2].

As propriedades físico-químicas das camadas de conversão são influenciadas pela metodologia de sua aplicação, uma vez que dela dependem a composição e morfologia dessas camadas, bem como seu comportamento nas condições da interface substrato/revestimento [3]. Além da composição do banho e dos parâmetros do processo [3-9], tais como: pH, temperatura do banho, tempo de conversão e presença de aditivos, a qualidade das camadas de conversão é dependente das condições superficiais onde será aplicada [3,10], podendo também serem aplicadas em diferentes tipos de substratos além do aço galvanizado (zinco), tais como aço, alumínio, magnésio, cádmio, estanho, prata, cobre e níquel. A aplicação das camadas de conversão pode ser feita por *imersão simples* ou por *polarização catódica*. Essa última, em geral, diminui o tempo do processo.

Um tratamento de conversão bastante comum, particularmente na indústria automobilística, aeroespacial e de eletrodomésticos, é a chamada cromatização, que consiste na formação de uma camada de conversão de cromato por meio da imersão da peça a ser tratada em um banho ácido contendo espécies de cromo hexavalente.

O excelente comportamento anticorrosivo das camadas de conversão de cromato já é bem conhecido [11-14], como também a ação tóxica do cromo hexavalente [15,16]. Ao contrário do íon trivalente, que é reconhecido atualmente como um elemento essencial no metabolismo de carboidratos e lipídios, no estado de oxidação (VI), o cromo é classificado como composto mutagênico e carcinogênico em animais [17].

Em decorrência das legislações de proteção ambiental vigentes [18,19], enormes esforços têm sido feitos buscando possíveis alternativas aos banhos de cromato. O critério inicial para a busca de espécies alternativas ao cromato, nos tratamentos de conversão, é a procura de elementos que apresentem semelhança química com o cromo. Por isso, molibdatos, tungstatos, permanganatos e vanadatos (grupos V, VI e VII da tabela periódica) foram os primeiros a serem estudados, podendo-se encontrar na literatura alguns trabalhos [3,6,7,20,21].

A literatura disponível sobre as camadas de conversão à base de molibdato aborda fundamentalmente sua caracterização e avaliação das propriedades anticorrosivas [3,6-8,21], não havendo ainda registro algum em termos dos aspectos cinéticos e mecanísticos de sua formação. Por conseguinte, este trabalho teve como objetivo estudar o mecanismo de formação de camadas de conversão à base de molibdato sobre zinco.

Este estudo foi baseado, principalmente, na utilização de técnicas eletroquímicas, tais como cronopotenciometria, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medidas de pH interfacial, microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM), como também na utilização de técnicas de caracterização superficial, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).

A partir dos resultados obtidos com as técnicas citadas, um mecanismo para a formação das camadas de conversão à base de molibdato sobre zinco para os banhos com pH 3,00 e 5,00 foi proposto.

A seguir, na seção 2 (O ESTADO DA ARTE) é apresentada uma breve revisão da literatura sobre o processo de cromatização, bem como sobre algumas propostas de mecanismo para tal processo, além de uma revisão sobre o emprego do molibdato como camada de conversão e uma breve menção sobre a sua utilização como inibidor de corrosão.

Na seção 3 (MATERIAIS E MÉTODOS) são descritos as condições de estudo, os materiais, as técnicas e a metodologia experimental empregados ao longo deste trabalho.

Na seção 4 (RESULTADOS E DISCUSSÃO) são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos.

Na seção 5 (CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS) são apresentadas as conclusões gerais obtidas com base na seção anterior, bem como são sugeridas as perspectivas para a continuação e complementação deste trabalho.

Finalmente, na seção 6 (REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS) são apresentadas as referências consultadas.

2 O ESTADO DA ARTE

Como mencionado anteriormente, as camadas de conversão consistem em finas camadas de revestimento formadas sobre o metal de interesse quando o mesmo é convertido em um íon metálico, o qual se combina com as espécies presentes no meio, formando produtos que se depositam sobre a superfície metálica.

O grande interesse no estudo dessas camadas reside nas excelentes propriedades protetoras que elas conferem às superfícies onde são aplicadas e na melhora da pintabilidade que elas conferem ao substrato, isto porque esses dois fatores juntos são os responsáveis pela crescente aplicação que elas têm alcançado no cenário industrial.

2.1 Camadas de conversão à base de cromato

2.1.1 O processo de cromatização

Em geral, os tratamentos de cromatização são aplicados por imersão simples, mas outros métodos de aplicação, tais como aspersão simples ou eletrostática e deposição eletroquímica também são utilizados em casos especiais.

Os banhos de cromatização utilizados industrialmente contêm uma fonte de cromo hexavalente que pode ser introduzida na forma de ácido crômico (CrO_3), dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ou cromato de sódio (Na_2CrO_4), além de ácidos orgânicos ou inorgânicos, dos quais ácido sulfúrico e ácido clorídrico são os mais comumente utilizados.

Ativadores também são utilizados para diminuir o tempo do processo, tornando-se indispensáveis para a formação de camadas de conversão em escala industrial. Os principais ativadores utilizados são os íons: fluoreto, sulfato, nitrato, cloreto, acetato e formiato. O efeito de cada uma das substâncias adicionadas aos banhos não é muito bem conhecido, sendo os resultados positivos alcançados no desenvolvimento dos processos de cromatização muito mais empíricos do que

científicos. WILLIANS [22] estudou o efeito da adição de sulfatos como ativadores nos banhos de cromatização e concluiu que para concentrações inferiores a 0,03 M, os sulfatos catalisam a dissolução do zinco, facilitando a formação da camada, já para concentrações maiores que 0,03 M a velocidade de dissolução do zinco tende a ficar constante e, por outro lado, a camada de cromatização fica cada vez menos espessa, fenômeno este explicado pela complexação do sulfato com o cromo trivalente na solução. GIGANDET et al. [4] propõem que ânions ativadores, como o acetato, estimulam a formação das camadas de conversão, atuando na ativação da reação de redução do cromo hexavalente em cromo trivalente.

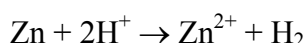
O pH dos banhos de cromatização, ou seja, a concentração de prótons H^+ , é de extrema importância, influenciando a coloração, a espessura e a cinética de formação das camadas cromatizadas [23]. De um modo geral, os processos de simples imersão utilizam banhos com pH inferior a 3,5. Banhos que operam com $0 < pH < 1,5$ geram camadas claras, quase transparentes e brilhantes. Banhos que operam com $1,0 < pH < 3,5$ produzem camadas coloridas, com maior resistência à corrosão e que se constituem em excelente base para a pintura. Alguns trabalhos mostram que à medida que o pH diminui a massa da camada formada aumenta para um mesmo tempo de conversão [2,23]. Entretanto, existe um valor ótimo de pH no qual a cinética de formação da camada é máxima. Para valores de pH inferiores a este valor ótimo, os produtos de reação tendem a ficar solubilizados e a velocidade de dissolução do zinco aumenta, provocando perdas consideráveis do depósito de zinco.

Outros parâmetros importantes nos processos de cromatização são: a temperatura e a agitação do banho. A temperatura tem influência direta na velocidade de formação da camada de cromatização. De acordo com MAGALHÃES [5], o teor de cromo total da camada, ou seja, a massa da camada formada em uma solução à temperatura ambiente é menor que para um banho a uma temperatura mais elevada, no caso 47 °C, comparando-se para um mesmo tempo de formação. A agitação da solução durante a cromatização provoca uma ativação na reação de dissolução do zinco e permite a formação de uma camada mais uniforme [24].

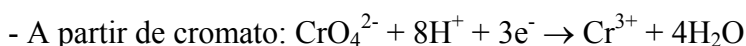
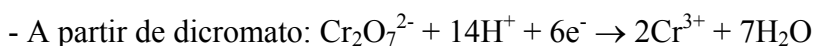
2.1.2 Mecanismo de formação das camadas de conversão à base de cromato

Embora haja uma certa variedade e complexidade de mecanismos reacionais propostos para a interface zinco/banho de cromatização, existe um consenso na literatura de que a formação da camada de cromatização se dá segundo duas etapas principais: a dissolução do zinco em meio ácido e a formação de precipitados de cromo trivalente na superfície do zinco [8].

A dissolução do zinco ocorre segundo a reação:



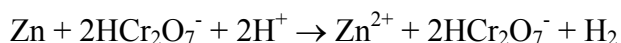
A redução do cromo hexavalente em cromo trivalente pode ocorrer segundo as reações simplificadas abaixo:



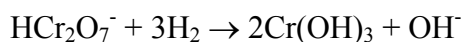
A partir do Cr (III) pode ocorrer a formação de diferentes tipos de óxidos, hidróxidos e compostos complexados. Nas reações acima se observa que há o consumo de prótons H^+ , o que induz a um aumento no pH local, o que, por sua vez, permitiria explicar a possibilidade termodinâmica de se ter um hidróxido presente na camada.

ZELLER e SAVINELL [25] apresentam um mecanismo de formação da camada de conversão de cromato em amostras de aço galvanizado. Segundo eles, a formação da camada de cromatização envolve a oxidação do zinco pela solução ácida composta de dicromato, com simultânea evolução de hidrogênio. Tal evolução de hidrogênio seria responsável pela redução de uma certa quantidade de cromo hexavalente para cromo trivalente. A dissolução do zinco provocaria o aumento do pH na interface zinco/solução, causando precipitação de Cr (III) na forma de um hidróxido de cromo gelatinoso. Uma certa quantidade de cromo hexavalente que não se reduziu ficaria oclusa neste gel formando, assim, a camada de cromatização.

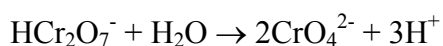
MARIKKANU et al. [26] apresentaram um mecanismo no qual nas zonas anódicas ocorre a dissolução do zinco e nas zonas catódicas a liberação de hidrogênio, para um meio de dicromato acidificado:



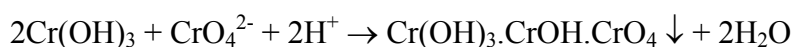
A evolução de hidrogênio ocorre paralelamente à redução do cromo hexavalente em cromo trivalente, formando o hidróxido de Cr (III) e liberando íons hidróxido na solução:



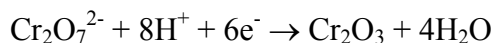
O aumento do pH na interface metal/solução leva à formação de íons cromato:



O hidróxido e os íons cromato reagem, precipitando como um complexo básico tipo gel:



Para camadas mais espessas, no seio destas, parte dos dicromatos que não reagiram, evoluem por redução, formando uma camada porosa de trióxido de Cr (III):



GIGANDET et al. [4] estudaram a formação de camadas de conversão de cromato negras obtidas sobre zinco puro e ligas de zinco eletrodepositadas (Zn-Fe e Zn-Co), avaliando a influência dos ânions presentes no banho de cromatização, tais como sulfatos e acetatos, bem como o efeito dos elementos de transição presentes nos eletrodepósitos de zinco, na formação da cor negra. Foram utilizadas medidas de potencial vs tempo de imersão e técnicas espectroscópicas neste estudo. Os autores concluíram que os ânions atuam como “iniciadores”, sendo responsáveis pela reação de redução do cromo hexavalente para cromo trivalente. Já os elementos de transição presentes nos eletrodepósitos de zinco são os responsáveis pela cor negra das camadas devido à formação de óxidos mistos de cromo e outros constituintes. Através de medidas de variação da espessura do zinco e da camada de cromatização em função do tempo de conversão, os autores concluíram que o mecanismo de formação da camada é constituído de três etapas principais e interativas:

- 1) Oxidação do zinco;
- 2) Formação de uma camada do tipo gel pelas reações de redução nas zonas catódicas e

3) Redissolução da camada (por difusão e regeneração do banho de cromatização).

Até 120 s de conversão a espessura da camada tende a aumentar enquanto a do zinco tende a diminuir (Fig. 1). Após esse período, não se verificam alterações na espessura da camada formada, embora a espessura do zinco continue diminuindo, indicando que a camada não aparenta ter papel de barreira contra a dissolução do zinco. Contudo, não é feita nenhuma tentativa de explicar a estabilidade da camada formada.

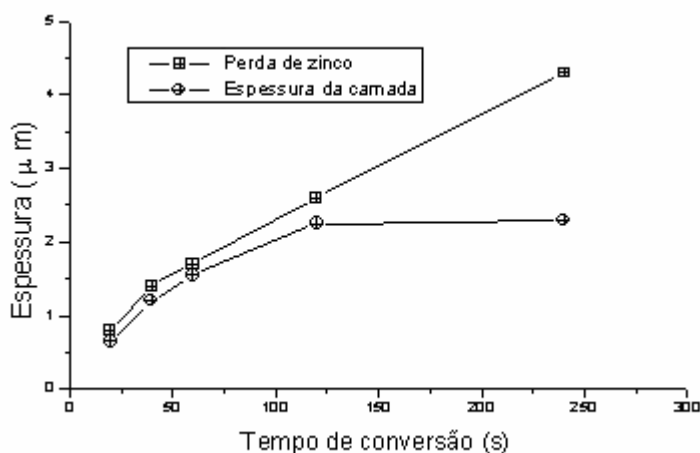


FIGURA 1 - Perda de massa do zinco e espessura da camada de cromatização em função do tempo de conversão [4].

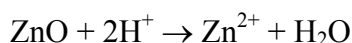
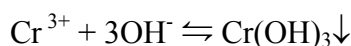
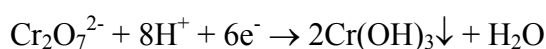
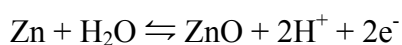
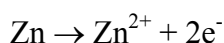
MINOUFLET-LAURENT [27] apresentou a primeira tentativa de modelização para o processo de cromatização em um meio contendo dicromato de sódio acidificado com ácido nítrico, com pH 2, a 25 °C. Sua proposta de mecanismo de formação da camada de cromatização leva em conta o estudo cinético de diagramas de EIE e a caracterização físico-química da camada, acoplando diversas técnicas, tais como: MECQ, impedância eletrohidrodinâmica, admitância eletroacústica e técnicas de caracterização superficial, tais como Auger, EDS e XPS.

Através dos resultados obtidos o referido autor verificou que:

- A fórmula química provável da camada é $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

- Há um comportamento misto entre uma superfície parcialmente bloqueada e uma camada porosa tipo gel;
- A camada tem características viscoelásticas próximas de um gel;
- Há um equilíbrio dinâmico entre a formação e a dissolução da camada;
- A camada forma-se a uma velocidade constante a partir dos dois primeiros minutos de conversão. A velocidade de formação da camada é limitada pela difusão de H^+ e não pela difusão de Zn^{2+} .

Ainda segundo o autor, as reações envolvidas no seu modelo são:



onde a superfície do eletrodo está parcialmente recoberta por ZnO. A superfície livre está acessível aos íons $Cr_2O_7^{2-}$, cuja difusão é suposta infinitamente rápida. Os íons H^+ intervêm nas reações químicas e eletroquímicas do modelo se difundindo por duas camadas: a camada de cromatização e a camada de difusão de Nernst. Segundo o autor, no processo estudado, a camada de cromatização se forma na interface e se dissolve ao contato com o eletrólito.

Recentemente, MAGALHÃES [8] apresentou uma tentativa de modelização para um processo de cromatização utilizado industrialmente, o qual já havia sido estudado pelo mesmo autor quanto às propriedades protetoras e caracterização físico-química das camadas. Neste último trabalho, o autor fez uso das técnicas de EIE e impedância eletrohidrodinâmica, MECQ, admitância eletroacústica, bem como de medidas de potencial de circuito aberto (E_{oc}) e de pH local durante o processo de conversão. A caracterização físico-química das camadas foi feita por MEV e EDS.

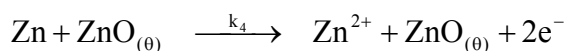
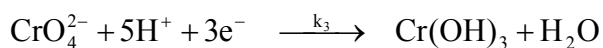
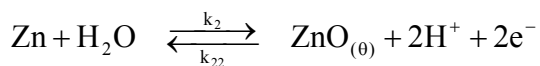
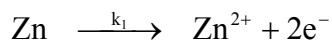
Os principais resultados obtidos pelo referido autor foram os seguintes:

- Das medidas de cronopotenciometria verificou-se que nos primeiros minutos de conversão há um decréscimo do E_{oc} para valores mais catódicos, com posterior estabilização em valores em torno de $-1,323 \text{ mV}_{SMS}$, mantendo-se pelo período restante

de conversão, sendo que a dissolução do zinco continua a ocorrer através da camada formada;

- As análises de EDS sugerem a formação de ZnO;
- As medidas de admitância eletroacústica, indicam que a camada formada sobre o zinco tem características viscoelásticas de um gel e o transporte do Zn^{2+} no seu interior seria extremamente facilitado;
- Os resultados de impedância eletrohidrodinâmica indicam a possibilidade de um comportamento misto entre uma superfície parcialmente bloqueada e uma camada porosa;
- De acordo com as medidas de MECQ, a formação da camada ocorre rápida e simultaneamente à dissolução do zinco, que por ser em maior escala acaba mascarando a continuação do processo de formação da camada;
- Com base nas medidas de pH local, a etapa limitante no processo de conversão é o transporte de prótons através da camada.

O modelo cinético e reacional proposto para a formação da camada de cromatização sobre zinco considera as seguintes reações eletroquímicas:



onde a primeira equação corresponde à dissolução do zinco. A segunda equação reversível corresponde à formação do óxido de zinco como uma espécie insolúvel adsorvida que recobre a superfície do zinco numa taxa igual a θ . A terceira equação corresponde à formação do precipitado de cromo trivalente, o qual baseado na literatura, assume-se ser um composto do tipo gel na forma de hidróxido de Cr (III) [2,23]. Este composto é produto da redução das espécies de cromo hexavalente (CrO_4^{2-}) e do consumo de prótons (H^+) na interface do zinco. Por fim, a última equação corresponde a uma reação autocatalítica da dissolução do zinco. Esta reação foi implementada com o intuito de melhorar a simulação do arco indutivo que aparece nos resultados experimentais.

Este modelo, bastante simplificado, permitiu simular satisfatoriamente os diagramas de impedância eletroquímica e eletrohidrodinâmica. Entretanto, uma complementação do mesmo poderia ser feita, no que concerne à estabilização do crescimento da camada de cromato, introduzindo, segundo o autor, uma reação correspondente à dissolução da camada de cromatização. Contudo, esta reação poderia representar a compactação da camada e não a sua dissolução, como sugeriu o autor.

2.2 Camadas de conversão à base de molibdato

2.2.1 Propriedades das camadas de conversão à base de molibdato

Os molibdatos mais simples apresentam uma fórmula química geral Me_2MoO_4 e contêm um íon tetraédrico MoO_4^{2-} , em ambos os estados, sólido e líquido. Sais de metais alcalinos são prontamente solúveis em água e são comumente usados como inibidores de corrosão. O molibdênio como inibidor de corrosão é encontrado na forma de molibdato, ou seja, oxi-ânions de molibdênio (VI), como espécies monômeras, em meios neutros e alcalinos, ou na forma polimérica, em meio ácido. A química e as propriedades de molibdatos simples e poliméricos são largamente descritas na literatura [28-30], estando algumas dessas propriedades listadas na Tabela 1. Os molibdatos estão também começando a ser empregados em tratamentos de conversão alternativos ao cromato.

TABELA 1 - Propriedades físicas de alguns molibdatos simples.

Propriedade	Na ₂ MoO ₄	K ₂ MoO ₄	(NH ₄) ₂ MoO ₄	CaMoO ₄	ZnMoO ₄
Peso molecular	205,94	237,97	195,94	200,02	225,33
Cor	Branco	Branco	Branco	Branco	Branco
Densidade, g/cm ³	3,28	2,34	2,28	4,28	5,1
Ponto de fusão, °C	686	919	40	965	≅ 1000
Solubilidade, g/100 g H ₂ O	39,38	64,57	≅ 74	0,005	0,4

2.2.2 O processo de obtenção de camadas de conversão à base de molibdato

Em geral, os processos de obtenção de camadas à base de molibdato são análogos aos processos de cromatização, tanto na preparação das superfícies dos substratos quanto nas etapas subsequentes à etapa de formação das camadas. São executados, em sua maioria, por simples imersão, mas também por polarização catódica do substrato nos banhos. Em tais processos, basicamente é utilizado o molibdato de sódio e em alguns casos emprega-se o molibdato de amônia. Sabe-se que o pH do banho e o tipo de ácido utilizado para seu controle exercem influência significativa na qualidade da camada de conversão formada sobre a superfície do substrato, interferindo diretamente na morfologia, estrutura, espessura, composição e coloração destas camadas e, conseqüentemente, em suas propriedades anticorrosivas [8]. Com a finalidade de ajustar o pH desses banhos, ácidos inorgânicos ou NaOH concentrados são adicionados aos mesmos. Geralmente, são utilizados os ácidos sulfúrico, nítrico ou fosfórico. Outros parâmetros, tais como temperatura do banho, tempo de conversão, concentração de molibdato no banho, potencial ou corrente de polarização também influenciam nas propriedades das camadas e na velocidade de formação das mesmas [3,6,8]. Em alguns casos, também são adicionadas substâncias ativadoras [6,8], com o intuito principal de aumentar a velocidade de formação das camadas.

2.2.3 Estudo das camadas de conversão à base de molibdato

GABE e GOULD [3] fizeram estudos sobre o processo de conversão de camadas de molibdato, com ênfase na otimização do acabamento negro. Foram estudados tratamentos de conversão químico e eletroquímico, bem como os parâmetros de conversão, tais como concentração, pH, temperatura e tempo de conversão, além de diferentes substratos (zinco, aço galvanizado, estanho e alumínio). As camadas de conversão foram obtidas pelos métodos de imersão simples e polarização catódica, utilizando soluções com 10 e 30 g/L de Na_2MoO_4 , com pH variando entre 1,5 e 7 (ajustado com H_2SO_4 concentrado), a 17 e 60 °C. Os tempos de tratamento foram de até 30 min. Foram feitas medidas das propriedades óticas das camadas, tais como, reflectância e reflectividade especular, bem como de emitância térmica. Para estudar a morfologia da superfície das camadas foi utilizada MEV. Também foi observada uma pequena variação de cor nas camadas formadas sobre superfícies de zinco e aço galvanizado. As cores das camadas variavam de amarelo, após alguns segundos de conversão, até preto e o tempo no qual as camadas pretas eram formadas variava mais com a concentração de molibdato do que com a temperatura da solução. Para soluções com 10 g/L de molibdato, os tempos foram de 7 min, a 17 °C, e 8 min, a 60 °C, e para soluções com 30 g/L, os tempos foram de 1,5 e 2 min, respectivamente. Em relação ao pH das soluções, em pH 1,5 as camadas aparentemente formadas eram dissolvidas na própria solução e para pH 7,0 não foi constatada a formação de camadas. Os resultados mostraram que as condições ótimas de processo incluem solução contendo 30 g/L de Na_2MoO_4 , com pH entre 3 e 5 e tempos de tratamento de 5 a 10 min, utilizando polarização catódica. Nessas condições, as camadas são aderentes e uniformes, apresentando uma morfologia caracterizada por fissuras.

KUROSAWA e FUKUSHIMA [31] trabalhando com amostras de aço carbono em banhos de Na_2MoO_4 0,1 M, com pH variando entre 1 e 12, ajustado com H_3PO_4 ou NaOH concentrado, verificaram que o potencial do aço tratado nos banhos com pH entre 1 e 6 (Fig. 2) situava-se na região de corrosão do diagrama de Pourbaix e havia a formação de uma camada de cor cinza sobre a superfície do substrato. Por outro lado, nos banhos com pH entre 6,8 e 12, aparentemente nenhuma camada era formada e os potenciais medidos encontravam-se mais altos, na região passiva do aço. Observou-se, também, que as camadas obtidas na faixa de pH ácido formavam-se em duas etapas: a

primeira, relacionada ao recobrimento da superfície do substrato durante os 10 primeiros minutos de conversão e uma segunda, entre 10 e 60 min de conversão, envolvendo o aumento de espessura da camada. Os autores também concluíram que os tratamentos feitos a partir de banhos com pH entre 4 e 6, a 25 °C, e pH entre 3 e 6, a 60 °C, proporcionavam camadas mais aderentes e com melhores propriedades protetoras em testes de névoa salina. Também foi verificado, através de técnicas de caracterização superficial, que essas camadas eram compostas basicamente de MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , FeO.OH e $\text{MoO}_3.\text{H}_2\text{O}$.

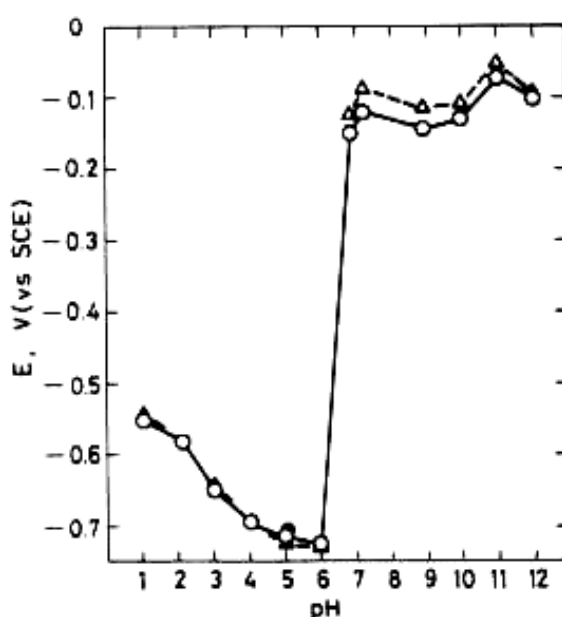


FIGURA 2 - Relação entre pH e potencial para o aço tratado nos banhos de molibdato após 30 min (o-o) e 60 min (Δ-Δ) de imersão em Na_2SO_4 0,1 M, a 22 °C [31].

WHARTON et al [32] estudaram camadas obtidas por imersão simples e por polarização catódica em banhos de Na_2MoO_4 0,1 M, por 2 min, utilizando como substrato ligas de zinco-níquel (13 % Ni) eletrodepositadas sobre aço. As camadas com boas propriedades protetoras foram as obtidas em pH entre 3,0 e 5,0 (ajustado com H_2SO_4). As camadas obtidas em pH acima de 5,5 apresentaram desempenho significativamente inferior nos testes de névoa salina, como pode ser observado pelos dados contidos na Tabela 2. Além disso, também foi observada a baixa aderência das

camadas quando sujeitas ao teste acelerado de corrosão, comparativamente à camada de cromatização utilizada como referência.

TABELA 2 - Resultados dos testes de névoa salina [32].

Tratamento	Testes de corrosão em névoa salina (ASTM B117)		
	Tempo / h		
	Descoloração da camada	Corrosão branca	Corrosão vermelha
pH 3,0; imersão	122	360	580
pH 3,0; polarização	145	360	617
pH 5,0; imersão	145	360	626
pH 5,0; polarização	145	360	617
pH 5,5; imersão	97	360	607
pH 5,5; polarização	145	360	626
pH 6,0; imersão	25	265	413
pH 6,0; polarização	39	265	580
pH 6,2; imersão	27	145	360
pH 6,2; polarização	75	145	603
Liga Zn-Ni sem tratamento	-	97	436
Liga Zn-Ni cromatizada	990	1500	2160

ALMEIDA et al. [6,7] estudaram camadas de conversão de molibdato sobre aço galvanizado obtidas por imersão simples em banhos de molibdato de sódio. Foram testadas diferentes condições operacionais dos banhos de conversão, tais como concentração (0,01 a 2 M), pH (5 a 13, ajustado com H₂SO₄, NaOH e Na₂CO₃), temperatura (20 a 60 °C) e tempo de conversão (10 a 300 segundos), tendo sido feito, em alguns casos, o uso de aditivos, tais como cloreto de estanho, hidroquinona, ácido

L-ascórbico, ácido fenolsulfônico, tiuréia e cloreto de amônio. Dentre todas as condições estudadas, o tratamento das amostras por 300 segundos nos banhos com concentração de molibdato entre 1 e 1,5 M, com pH 5 (ajustado com H_2SO_4), a 20 °C, foi o que proporcionou camadas com os melhores desempenhos nos testes de névoa salina. Entretanto, esse tratamento não foi tão eficiente quanto o tratamento de cromato utilizado como referência, de acordo com as medidas de EIE em meios de sulfato e de cloreto. Observou-se também que os aditivos testados não tiveram influência significativa nas propriedades protetoras das camadas. As melhores camadas foram caracterizadas por MEV, XPS e difração de raios-X (XRD), apresentando coloração negra, microestrutura amorfa e fissurada e tendo como constituintes principais as espécies Mo (VI) e Mo (IV).

TREACY et al. [21] utilizaram medidas de EIE, testes em câmara de névoa salina e XPS para avaliar as propriedades protetoras, em meio de cloreto 3,5 %, e caracterizar camadas de conversão à base de molibdato sobre aço galvanizado. O tratamento consistia em simples imersão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M, com pH 5,0 (ajustado com HNO_3 concentrado), à temperatura ambiente, durante 5 min, produzindo camadas fissuradas e de coloração marrom. A partir dos testes de névoa salina verificou-se que a presença da camada retarda o processo corrosivo no aço eletrogalvanizado. Dos resultados de EIE e das análises de XPS, foi verificado que os diagramas estariam relacionados, inicialmente, com um aumento da taxa de corrosão devido à facilidade de acesso que os íons agressivos teriam ao substrato através das falhas presentes nas camadas, que contêm as espécies Mo (V) e Mo (IV) como principais componentes. Segundo os autores, a subsequente oxidação do zinco poderia resultar na redução das espécies de molibdênio presentes na camada para Mo (IV) e Mo (III), as quais seriam as principais responsáveis pelo caráter inibidor das mesmas.

MAGALHÃES [8] desenvolveu, recentemente, um estudo sistemático de um conjunto elevado de variáveis típicas para o processo de obtenção de camadas de conversão de molibdato sobre aço galvanizado. Através desse estudo, foi visto que a morfologia, a estrutura e as propriedades anticorrosivas dessas camadas são extremamente dependentes do tipo de ácido utilizado para acidificar os banhos. As camadas foram obtidas a partir de banhos contendo $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 e 0,3 M, com pH 3, 5 e 6 (ajuste com H_2SO_4 , HNO_3 e H_3PO_4 concentrados), a 25 e a 47 °C, durante 1 a 20 min e contendo ou não fluoreto, nitrato e nitrito como aditivos. Foram feitas medidas de E_{oc} e medidas de EIE durante testes de imersão contínua. O estudo foi

complementado com medidas de MECQ e caracterização físico-química por MEV e EDS. Dentre os tratamentos testados, o tratamento de conversão com o banho contendo $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M, com pH 3 (acidificado com H_3PO_4), durante 10 min, foi o que forneceu melhor proteção ao substrato de zinco. De acordo com os resultados eletroquímicos, a camada obtida a partir deste tratamento apresentou evidências que permitiram inferir que o seu respectivo mecanismo de proteção seria similar ao das camadas de cromatização, entretanto sua capacidade de proteção ainda foi inferior ao cromato. Contudo, esse mecanismo, baseado principalmente na propriedade de repassivação da superfície em contato com o meio agressivo devido a um processo de redução de algumas espécies de molibdato, não pôde ser melhor fundamentado devido à falta de análises químicas de superfície mais precisas, tais como Auger e XPS. De acordo com as medidas de MECQ, estas camadas tratam-se, provavelmente, de um gel, em virtude da semelhança no comportamento observado nas medidas de massa com o processo de cromatização.

É importante notar que a metodologia de testes utilizada no trabalho referido anteriormente permitiu avaliar rapidamente se uma camada de conversão é ou não eficiente, possibilitando distinguir e selecionar os diferentes tipos de camada de forma bastante simples. Vale salientar, ainda, que tal metodologia foi desenvolvida anteriormente pelo próprio autor [5] e colaboradores [33] para o estudo de camadas de conversão de cromato, consistindo na avaliação da componente resistiva da impedância em baixa frequência (3 mHz).

Com base neste levantamento da literatura, verifica-se a existência de variadas condições de tratamento que proporcionam a formação de camadas de molibdato sobre substratos metálicos com a propriedade de reduzir a velocidade de deterioração dos mesmos. Com a experiência adquirida para o processo de cromatização e a metodologia desenvolvida anteriormente, em nosso laboratório, para avaliação da qualidade de camadas de conversão sobre aço galvanizado [5,33] e com base na avaliação preliminar das propriedades anticorrosivas das camadas de conversão de molibdato e sua caracterização físico-química, feita em trabalho anterior [8], também em nosso laboratório, decidiu-se então partir para o estudo da cinética e do mecanismo de formação de tais camadas. As condições de estudo, os materiais, as técnicas e a metodologia experimental empregados neste estudo são apresentados mais adiante na seção 3. Antes, porém, tendo em vista a escassez de literatura sobre o mecanismo de

inibição dos molibdatos como camadas de conversão, decidiu-se considerar algumas propostas sobre a atuação dessa espécie como inibidor de corrosão de um modo geral.

2.2.4 Inibidores de corrosão à base de molibdato

O comportamento inibidor dos molibdatos foi primeiramente atribuído ao ânion molibdato em 1939, onde naquele ano duas patentes foram publicadas descrevendo a utilização de molibdatos solúveis em álcool-água para a proteção contra a corrosão de sistemas de refrigeração em automóveis [34].

Sais de metais alcalinos são prontamente solúveis em água e são comumente usados como inibidores de corrosão. Como os molibdatos de cálcio e zinco são apenas levemente solúveis em água eles são mais atrativos como pigmentos anticorrosivos para tintas. Os molibdatos vêm apresentando destaque por serem inibidores anódicos de baixíssima toxidez e com um caráter anticorrosivo muito bom, o que torna possível a sua aplicação onde produtos contendo chumbo e cromo não são mais permitidos, tais como: máquinas de processamento de alimentos, containeres de estocagem de alimentos, tanques de água, tubos de transmissão de água, dentre outros. Também tem-se destacado o seu uso em agentes resfriadores de motores, em fluidos para ferramentas de máquinas e em tintas [34].

Os molibdatos vêm sendo estudados como inibidores de corrosão sobre vários substratos com destaque para aço [35-38], ferro [39,40] e alumínio [41,42], devido as suas grandes aplicações industriais.

2.2.4.1 Mecanismo de inibição da corrosão pelo molibdato

O efeito catódico do Mo (VI) parece ser insignificante sobre a corrosão do aço ou na sua prevenção, enquanto o comportamento anódico [34] pode ser observado com:

- A promoção da passivação do metal ativo pela formação de camadas de óxidos mais efetivas sobre a superfície;
- A redução da corrente de passivação;

- O aumento da extensão da faixa de passivação anódica e
- A promoção da repassivação dos pites produzidos.

Existe uma aceitação de que o molibdato é adsorvido sobre a superfície porosa do óxido nativo presente no aço, provavelmente pelo processo de troca iônica, produzindo uma camada impermeável a ânions, tais como Cl^- e SO_4^{2-} [35,43].

Em relação ao alumínio, a inibição da corrosão pelos íons molibdato, em geral, não é atribuída ao poder oxidante do molibdato, já que ele possui um baixo poder oxidante, mas sim à formação de uma camada que seletivamente impede o ingresso de íons, tais como Cl^- e, por conseguinte, inibe o processo corrosivo [41,42].

O comportamento do molibdato com outros agentes formadores de camadas é mais difícil de discutir, pois a química de superfície dessas substâncias é específica e elas podem ainda estar sendo complexadas pelo Mo (VI) ou outras espécies.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Condições de estudo

O estudo da conversão de zinco em banhos de molibdato tem como base o trabalho anteriormente desenvolvido por MAGALHÃES [8]. Assim, tal estudo foi feito em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00 (ajuste com H_3PO_4 concentrado), variando-se o tempo de conversão e/ou a velocidade de rotação do eletrodo.

O pH inicial do banho de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M foi 8,01. Como o ajuste do pH do banho foi feito pela adição do ácido após a preparação do mesmo, calculou-se a nova concentração de molibdato nos banhos com pH 3,00 e 5,00 para verificar se houve variação significativa na sua concentração inicial. Analisando os valores encontrados na Tabela 3, observou-se que não houve variação significativa na concentração de molibdato para ambos os pH. Desta forma, a concentração de molibdato nos banhos com pH 3,00 e 5,00 continuará a ser mencionada como sendo 0,3 M. Também foi calculada a concentração de ácido fosfórico nos banhos com pH 3,00 e 5,00.

TABELA 3 - Concentração de molibdato e ácido fosfórico nos banhos de conversão.

pH do banho	$[\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]/\text{M}$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]/\text{M}$
3,00	0,2901	0,4876
5,00	0,2918	0,4039

Os banhos de molibdato e as demais soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (MERCK e VETEC) utilizados como recebidos e dissolvidos em água bidestilada.

Todos os experimentos eletroquímicos foram feitos à temperatura ambiente e utilizando amostras em triplicata para assegurar a sua reprodutibilidade. Contudo, a caracterização superficial das camadas foi feita em uma amostra de cada condição de estudo.

3.2 Caracterização das camadas de conversão

A caracterização das camadas foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), utilizando um microscópio (LEO Stereoscan 440, Leica) acoplado a um espectrômetro digital (Spirit, PGT). Algumas camadas também foram caracterizadas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), utilizando um espectrômetro digital (250 i-XL, ESCALAB) com feixe monocromático operando a 100 e 20 eV e utilizando radiação Al K α .

3.3 Eletrodos de referência e auxiliar

Nos experimentos eletroquímicos foi utilizado um eletrodo de sulfato mercuroso saturado (SMS) [Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (sat.)] e uma malha de platina (quando necessário) como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente.

3.4 Cronopotenciometria

O potencial de circuito aberto (E_{oc}), também denominado potencial de corrosão, consiste no potencial de um eletrodo quando o mesmo está imerso em um determinado eletrólito, sem aplicação de corrente elétrica. O monitoramento do E_{oc} durante a imersão de um eletrodo em um eletrólito (cronopotenciometria) pode fornecer algumas informações sobre os processos que possivelmente estejam ocorrendo na interface eletrodo/eletrólito.

Assim, o E_{oc} do eletrodo de trabalho (eletrodo de zinco puro (99,5 %, MERCK) usado como eletrodo de disco rotatório (EDR), com área de 0,28 cm², foi monitorado em função do tempo de conversão nos banhos, variando-se a velocidade de rotação do eletrodo (entre 0 e 1000 rpm). A velocidade de rotação do EDR foi controlada por um sistema (motor + controlador de velocidade) fabricado pela Asservissement Eletronique,

sob licença do CNRS, França. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB® (PGSTAT30, ECO CHEMIE) e uma célula eletroquímica a três eletrodos (Fig. 3). Os dados foram registrados a cada segundo por um microcomputador, utilizando o programa GPES, versão 4.9.

Antes dos ensaios, o EDR era submetido a um polimento mecânico em lixa d'água (3M) de granulometria 1500, seguido de lavagem com água bidestilada.

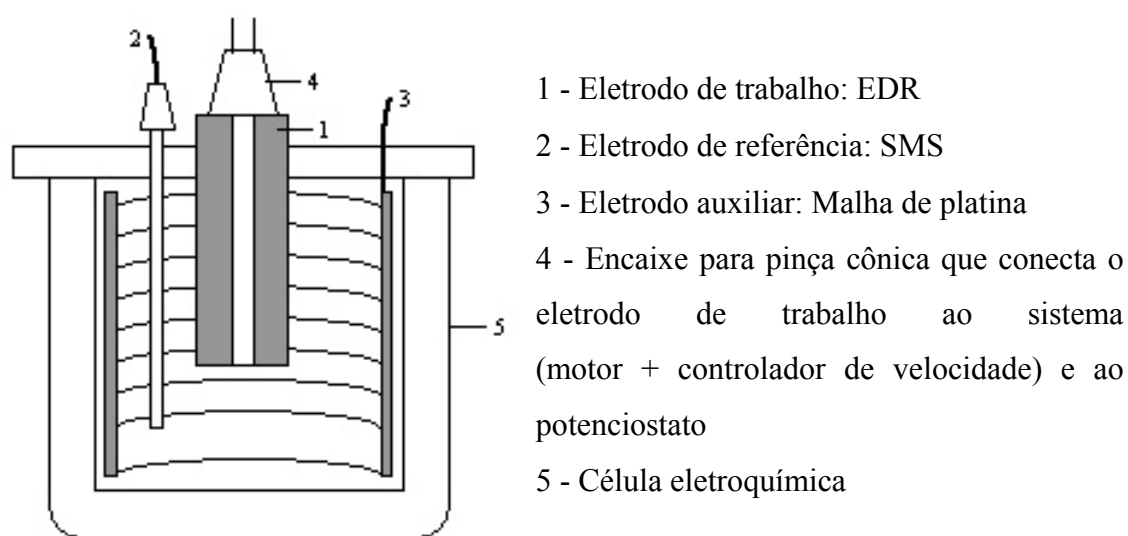


FIGURA 3 - Célula eletroquímica a três eletrodos.

3.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma técnica não destrutiva que trabalha com sinais alternados de corrente e potencial, de acordo com a frequência, e é utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

A fundamentação teórica e o princípio dos dispositivos de medida da técnica de EIE já são bem conhecidas [44-46], portanto serão citados apenas o instrumental e os parâmetros utilizados em tais medidas.

Todas as medidas de EIE foram feitas utilizando como eletrodo de trabalho um EDR de zinco (descrito na seção anterior) nos banhos de conversão, com regulação

potenciostática no E_{oc} das amostras, variando-se o tempo de conversão (entre 0 e 30 min) e a velocidade de rotação do eletrodo (entre 0 e 1000 rpm). A faixa de frequência utilizada foi de 63 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação de 7 mV. É importante esclarecer que quando se diz tempo de conversão igual a 0 min, quer-se dizer que a medida foi iniciada logo após o contato do EDR com o banho de conversão e observação do E_{oc} por alguns segundos. Deste modo, quando se diz tempo de conversão igual a 2 min, quer-se dizer que a medida foi iniciada 2 min após o contato do EDR com o banho de conversão e assim por diante.

O instrumental utilizado foi um potenciostato (PG-19, OMNIMETRA), um analisador de função de transferência Solartron (SI 1255, SCHLUMBERGER), controlado por um microcomputador através do programa AMI, desenvolvido no próprio laboratório, o qual usa como ferramenta o LABVIEW™. Os sinais de resposta foram monitorados por um osciloscópio (54600A, HEWLETT PACKARD). A velocidade de rotação do EDR foi controlada como também descrito na seção anterior. Cuidados experimentais foram tomados a fim de minimizar e identificar prováveis distorções provocadas pelo instrumental, tais como a escolha cuidadosa do eletrodo de referência e a adequação dos resistores empregados na amplificação da corrente de resposta. A célula eletroquímica foi a mesma ilustrada na Fig. 3.

Antes dos ensaios, o EDR também era submetido ao mesmo polimento mecânico descrito na seção anterior.

Foram preparadas camadas variando-se o tempo de conversão (entre 0 e 30 min) e a velocidade de rotação do eletrodo (entre 0 e 1000 rpm) para caracterização por MEV, EDS e XPS.

3.6 pH interfacial

As medidas de pH interfacial foram utilizadas para se verificar variações de pH na interface eletrodo/banho de conversão, já que o pH nesta interface é diferente do pH no seio do banho, durante o processo de conversão, em consequência das reações que produzem ou consomem íons H^+ . Além disso, as variações de pH interfacial provocadas por processos eletroquímicos podem levar à formação de espécies solúveis e insolúveis no eletrodo.

O instrumental utilizado foi similar ao proposto por DELIGIANNI e ROMANKIM [47], adaptado por DESLOUIS et al. [48] e anteriormente utilizado em trabalhos similares em nosso laboratório [49,50]. As medidas de pH interfacial foram feitas com um eletrodo de pH de fundo chato (8135BN, Orion) acoplado a um eletrodo de trabalho na forma de malha metálica, fixo em uma peça de Teflon[®] em forma de luva que se encaixava à parede do eletrodo de pH. O eletrodo de trabalho utilizado foi uma malha de platina com fios de 0,06 mm de diâmetro, mesh 82 e tendo 64 % de área aberta, de forma circular, com diâmetro igual ao da base do eletrodo de pH e com área estimada de 3,5 cm² (Fig. 4). Um fio de cobre foi soldado à malha, passando pelo interior da peça de Teflon[®] de forma a não entrar em contato com o banho. Zinco foi eletrodepositado sobre essa malha e após a eletrodeposição a malha foi fixada na base do eletrodo de pH. O eletrodo de pH, com a malha, foi conectado a um pH-metro microprocessado (Q - 400M2S, QUIMIS), com precisão de $\pm 0,01$ pH, que monitorou as variações de pH ao longo do tempo nos banhos de conversão. Simultaneamente às medidas de pH interfacial, foi feito o monitoramento do E_{oc} utilizando um potenciostato/galvanostato AUTOLAB[®]. Os dados foram registrados a cada segundo por um microcomputador.

Antes de cada medida, a malha era colocada em HNO₃ 10 % para limpeza, sendo, em seguida, lavada em água destilada e, posteriormente, era feito um novo eletrodepósito de zinco sobre a mesma.

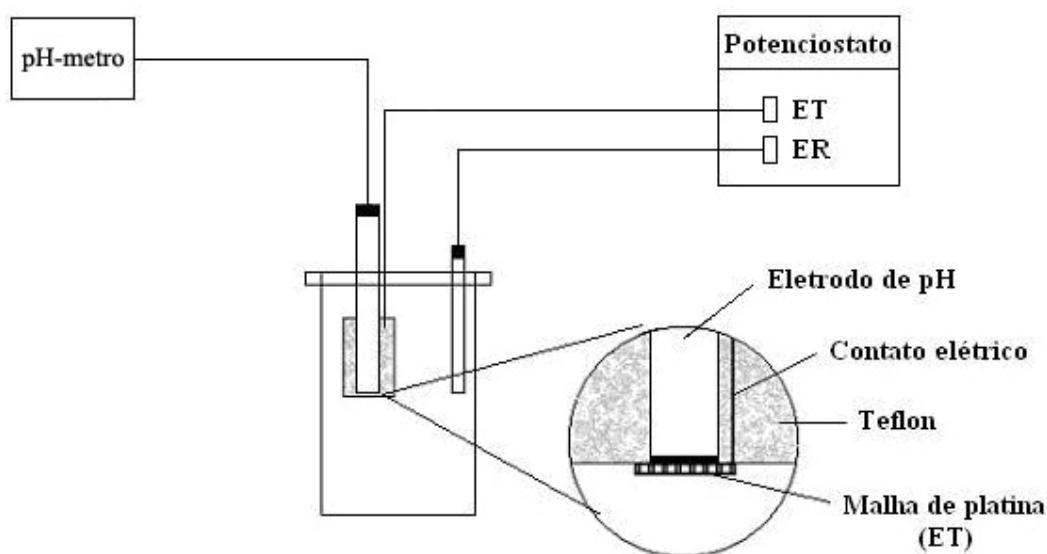


FIGURA 4 - Esquema para as medidas de pH interfacial.

As condições de eletrodeposição de zinco foram as seguintes [8]:

- Solução de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 350 g/L e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 30 g/L com pH 4,0, a 35 °C e sob agitação magnética;
- Eletrodo auxiliar : malha de platina;
- Densidade de corrente: 40 mA/cm²;
- Tempo: 32 min.

3.7 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

A microbalança eletroquímica a cristal de quartzo (MECQ) é uma técnica para o estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interface eletrodo/eletrólito, constituindo um sensor de massa *in situ* de enorme sensibilidade capaz de medir variações de massa da ordem de ng/cm² e tem se destacado como uma técnica de baixo custo relativo, quando comparada a outras utilizadas em eletroquímica.

O princípio de operação da MECQ está relacionado com o efeito piezoelétrico. Tal efeito se deve à propriedade que certos materiais possuem de gerar um campo elétrico quando submetidos a deformações ou pressões externas. Quando a polaridade da perturbação mecânica varia, varia também a polaridade do campo elétrico gerado. Este fenômeno é denominado efeito piezoelétrico direto e os cristais que o exibem são chamados cristais piezoelétricos. Também é possível aplicar um campo elétrico sobre um material piezoelétrico provocando deformações e estas variações mecânicas no cristal podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. Neste caso, observa-se a ocorrência do efeito piezoelétrico reverso. Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas, em termos de amplitude e frequência, as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso [51].

A aplicação de um campo elétrico alternado senoidal entre as duas faces de um cristal de quartzo produz uma onda mecânica. No caso da MECQ, este campo elétrico é aplicado sobre eletrodos de depósitos metálicos feitos sobre ambas as faces do cristal, cuja forma é de um disco circular (Fig. 5). O quartzo possui uma frequência própria de

vibração que depende de sua espessura. Se a frequência do sinal senoidal é igual a esta frequência própria, o quartzo vibra com uma amplitude máxima, que é o que chamamos de ressonância.

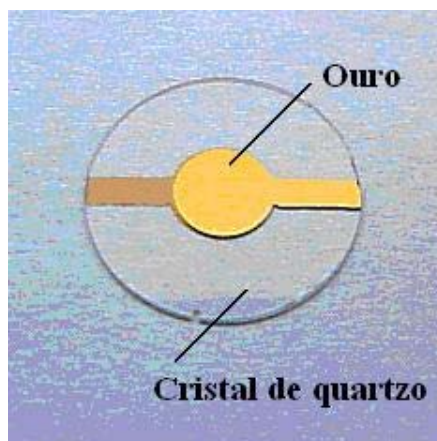


FIGURA 5 - Cristal de quartzo com depósitos de ouro em ambas as faces.

Os cristais que apresentam propriedades piezoelétricas são, por exemplo, quartzo, sulfeto de cádmio, óxido de zinco e niobato de lítio. O quartzo, apesar de não possuir coeficiente piezoelétrico elevado, é o mais utilizado, pois é quimicamente inerte em meio ácido e relativamente barato. Os diferentes tipos de cristais são obtidos dependendo do ângulo de corte em relação ao eixo do monocristal. O tipo de corte dependerá do modo de vibração que se deseja do cristal. Os principais modos de vibração são por extensão-compressão, por flexão e por cisalhamento. No caso de aplicações utilizando a MECQ, os tipos de corte mais comuns são AT, BT e SC, que são definidos de acordo com o ângulo de corte em relação ao eixo z como, por exemplo, 35° e -45° para os cortes AT e BT, respectivamente. Os cristais mais utilizados são os de corte AT devido ao seu coeficiente de dependência com a temperatura ser praticamente zero [51].

As oscilações do cristal de quartzo são amortecidas por perdas intrínsecas e para manter sua vibração é necessário lhe fornecer regularmente energia em fase com o deslocamento dos planos cristalinos. Esta energia é fornecida por um circuito oscilador, que consiste em um dispositivo eletrônico que pode ser representado por um dipolo disposto nas bordas do quartzo. Em meio líquido, as vibrações do quartzo são bastante

amortecidas, porém elas podem ser mantidas por um circuito oscilador apropriado. Existem vários tipos diferentes de circuitos utilizados, alguns dos quais utilizam um quartzo de referência externo à célula eletroquímica e medem a diferença entre a variação de frequência de ressonância do quartzo de trabalho em relação ao de referência. Dependendo do circuito, deve-se utilizar um conversor de frequência-voltagem ou, diretamente, um freqüencímetro. Os circuitos mais utilizados são, em geral, baseados no oscilador de Pierce-Miller [52], onde modificações são feitas para aumentar a potência, para utilização em meios mais viscosos.

3.7.1 Relação massa-freqüência: Lei de Sauerbrey

As variações de frequência de ressonância de um quartzo, que correspondem a um aumento ou diminuição da massa sobre o eletrodo, podem ser descritas pela equação de Sauerbrey [53]:

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu_c\rho_c}} \right) \Delta m = -K\Delta m \quad (1)$$

onde Δf corresponde à variação de frequência de ressonância em Hz, A é a área piezoelectricamente ativa em cm^2 definida pela projeção das camadas metálicas depositadas sobre o cristal, f_0 é a frequência fundamental do cristal, μ_c é a velocidade de propagação da onda acústica no cristal de quartzo (3340 m s^{-1}), ρ_c é a densidade do cristal de quartzo (2650 kg m^{-3}) e K é o coeficiente de sensibilidade de massa teórico.

Para empregar a equação (1) para medidas de variação de massa, devem-se levar em consideração alguns fatores: as camadas devem estar rigidamente ligadas ao metal e as variações de frequência devem ser menores que 2 % da frequência de ressonância. Também se deve considerar que variações na viscosidade do meio, ou da camada, assim como variações na tensão mecânica sobre o cristal produzem variações na frequência fundamental. Somente quando todas estas condições são bem estabelecidas é que as variações de frequência podem ser relacionadas às variações de massa, através da equação de Sauerbrey. De uma forma geral, em sistemas

eletroquímicos de camadas muito finas, torna-se viável a suposição de que as variações de frequência podem ser atribuídas apenas às variações de massa [51].

O coeficiente de sensibilidade de massa teórico (sensibilidade integral teórica) da MECQ está, a princípio, definido pela relação dos parâmetros físicos do cristal de quartzo utilizado. Portanto, pode-se dizer que a sensibilidade integral teórica da MECQ é um fator intrínseco a cada microbalança, dependendo fundamentalmente do tamanho do cristal relacionado com a área ativa utilizada. Para o caso de um quartzo de corte AT, com uma frequência de ressonância de 6 MHz, esse coeficiente é de $81,5 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ [51].

Outra observação importante é que a sensibilidade integral teórica é um valor médio que só se deve utilizar quando as variações de massa estão homogeneamente distribuídas em toda a superfície ativa. Na prática, a microbalança deve ser calibrada, pois o valor do coeficiente experimental (K_{ex}) pode ser diferente do valor teórico (K).

A calibração pode ser feita a partir de uma eletrodeposição de cobre ou prata [54]. Para um determinado tempo de eletrodeposição, a variação de massa (Δm) é calculada pela Lei de Faraday, supondo-se um rendimento de 100 %. Com a variação de frequência experimental (Δf) pode-se, então, calcular K_{ex} utilizando a equação (1).

3.7.2 Montagem experimental

Para a microbalança utilizada $K_{ex} = 190 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$, ou seja, a sensibilidade dela foi de 1,05 ng/Hz para uma superfície de 0,2 cm².

O instrumental utilizado compreendeu um potenciostato (P.G - STAT.Z1, SOTELEM), um oscilador fabricado no próprio laboratório, um frequencímetro (FLUKE PM 6685, PHILIPS), um multímetro (KEITHLEY 2000) e um microcomputador contendo o programa FRQM, desenvolvido pelo laboratório LPLE (UPR 15 do CNRS, França), que permite controlar o frequencímetro e o potenciostato, assim como aquistar os dados. Foi utilizada uma célula eletroquímica a três eletrodos.

Foram utilizados cristais de quartzo (Matel-Fordhal, França) de corte AT, com área de 0,2 cm², funcionando em modo de cisalhamento de espessura, tendo uma

freqüência de ressonância fundamental de 9 MHz, contendo depósitos de ouro sobre ambas as faces (Fig. 5).

Cada quartzo foi montado sobre um suporte retangular em resina epóxi munido de pistas de cobre que permitem estabelecer as conexões elétricas (utilizando-se cola de prata) que foram isoladas pela utilização de cola de silicone. Na extremidade de cada suporte foi soldado um conector do tipo BNC para fazer a conexão com o oscilador. Na face exposta do quartzo, foi eletrodepositado zinco sobre o depósito de ouro. As variações de freqüência foram registradas para se conhecer a massa de zinco eletrodepositada e não ultrapassar o limite de medida da microbalança. As condições de eletrodeposição de zinco foram as mesmas descritas na seção 3.6, entretanto foi aplicada uma densidade de corrente de 20 mA/cm^2 , durante 3 min [8]. Após a eletrodeposição o quartzo foi lavado com água destilada e seco com jato de argônio. A Fig. 6 apresenta a montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ durante as eletrodeposições de zinco.

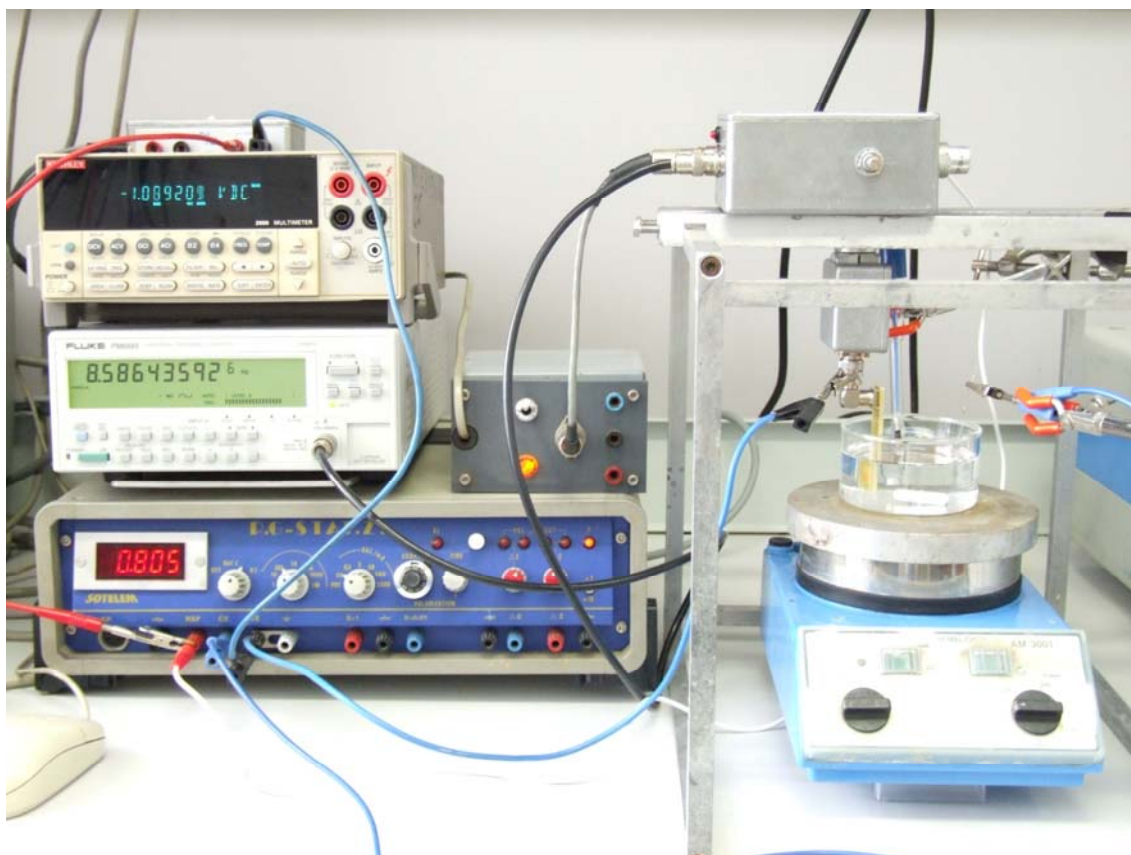


FIGURA 6 - Montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ durante as eletrodeposições de zinco.

O quartzo com zinco eletrodepositado foi, então, imerso no banho de conversão e, imediatamente após o contato do mesmo com o banho, foram registradas as variações de frequência durante a conversão. A Fig. 7 apresenta a montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ durante a conversão.

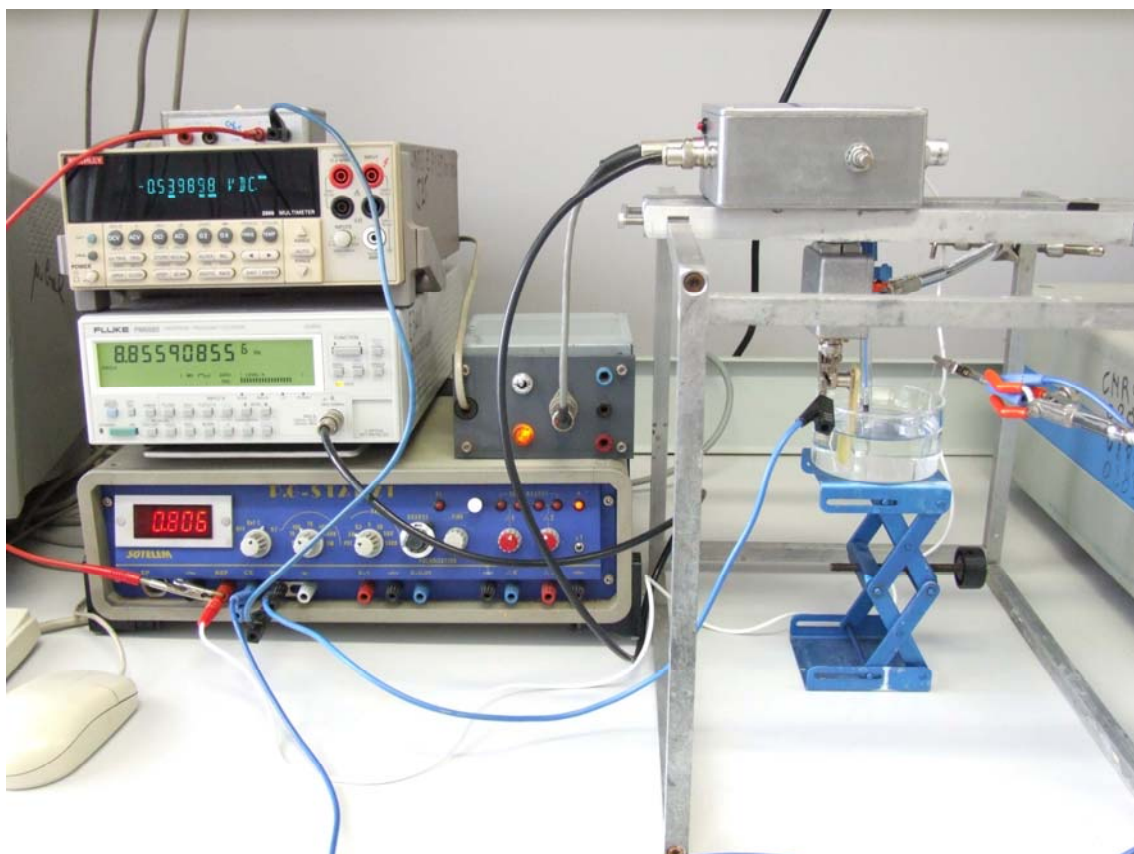


FIGURA 7 - Montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ durante a conversão.

Sabe-se que durante a imersão do quartzo, que antes estava no ar, ocorrem variações de frequência que não devem ser confundidas com variações ligadas à alteração da massa do eletrodo, mas sim podem ser associadas à mudança do meio com qual o quartzo encontra-se em contato [55,56]. Assim, visando-se diminuir este problema, foram feitas medidas de MECQ utilizando uma microcélula de fluxo contínuo com 50 μL de capacidade. Neste caso, inicialmente fez-se passar água bidestilada pela célula, seguida pelo banho de conversão e, por fim, água novamente, de forma que as variações de frequência começaram a ser registradas apenas após o contato

do cristal com a água e continuaram até o final da medida. Foi assegurado um fluxo de 50 $\mu\text{L}/\text{min}$ utilizando uma bomba peristáltica (Pump P-1, Amersham Biosciences).

O eletrodepósito de zinco sobre o depósito de ouro foi feito separadamente e, somente depois, o quartzo foi conectado ao conector do tipo BNC da microcélula através de fios de cobre, utilizando cola de prata. A Fig. 8 apresenta a microcélula utilizada que possuía dois fios de platina que poderiam ser utilizados como eletrodo auxiliar e de referência, estando ela desmontada.

A Fig. 9 apresenta a montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ com uma microcélula.

Antes e após as medidas de MECQ com uma microcélula, os eletrodepósitos de zinco foram caracterizados por MEV e EDS.

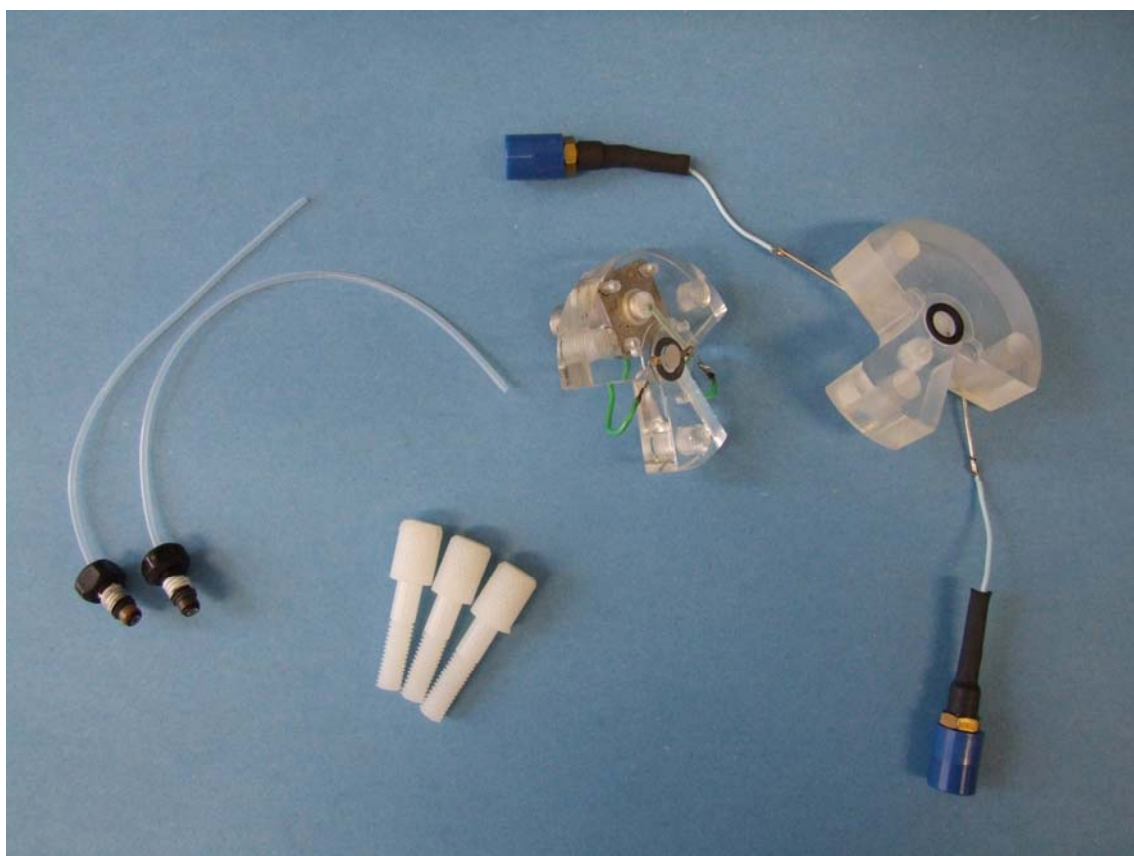


FIGURA 8 - Microcélula utilizada nas medidas de MECQ.

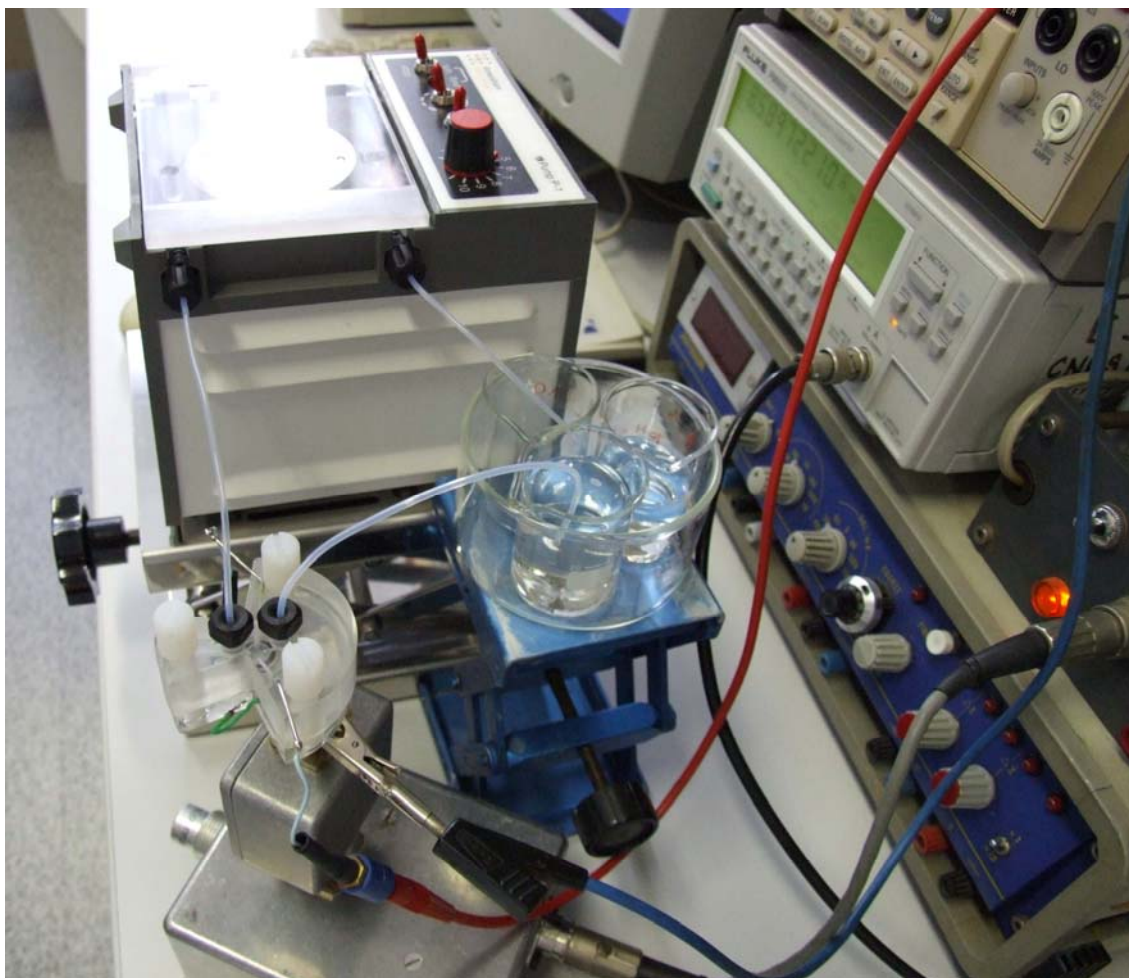


FIGURA 9 - Montagem experimental utilizada nas medidas de MECQ com uma microcélula.

3.8 Microscopia eletroquímica de varredura

A microscopia eletroquímica de varredura (SECM) é uma técnica recente [57,58] amplamente desenvolvida pelo grupo de Bard [59,60] e que permite alcançar a escala de micrômetros. De forma sucinta, a SECM é baseada no deslocamento de uma sonda (comumente um ultramicroeletrodo (UME)) na vizinhança de um substrato que pode ser isolante ou condutor. Em modo *amperométrico*, utiliza-se um mediador redox. Neste modo, a sonda é polarizada em um potencial tal que o mediador, um oxidante, por exemplo, seja reduzido.

Quando a sonda está longe do substrato, a corrente obtida é uma corrente estacionária I_{∞} limitada pela difusão [61]:

$$I_{\infty} = 4nFDc^{\infty}a \quad (2)$$

onde n é o número de elétrons envolvidos, F a constante de Faraday, D e c^{∞} são o coeficiente de difusão e a concentração da espécie eletroativa no seio da solução e a é o raio do UME.

O deslocamento da sonda na direção perpendicular à superfície do substrato permite traçar curvas de aproximação representando a variação da corrente da sonda em função da distância sonda-substrato. Quando se aproxima a sonda de um substrato isolante (Fig. 10 (a)), a difusão das espécies é bloqueada, provocando uma diminuição de corrente (Fig. 11, curvas em azul): é o modo *feedback negativo*. Inversamente, ao se aproximar a sonda de um substrato condutor, a espécie reduzida na sonda pode reagir sobre o substrato para se oxidar e, assim, reconstituir o oxidante (Fig. 10(b)). Observa-se, então, um aumento de corrente (Fig. 11, curvas em vermelho), correspondendo ao modo *feedback positivo*.

Na Fig. 11, L e I_{sonda} representam as razões d/a e I/I_{∞} , respectivamente, onde d é a distância sonda-substrato.

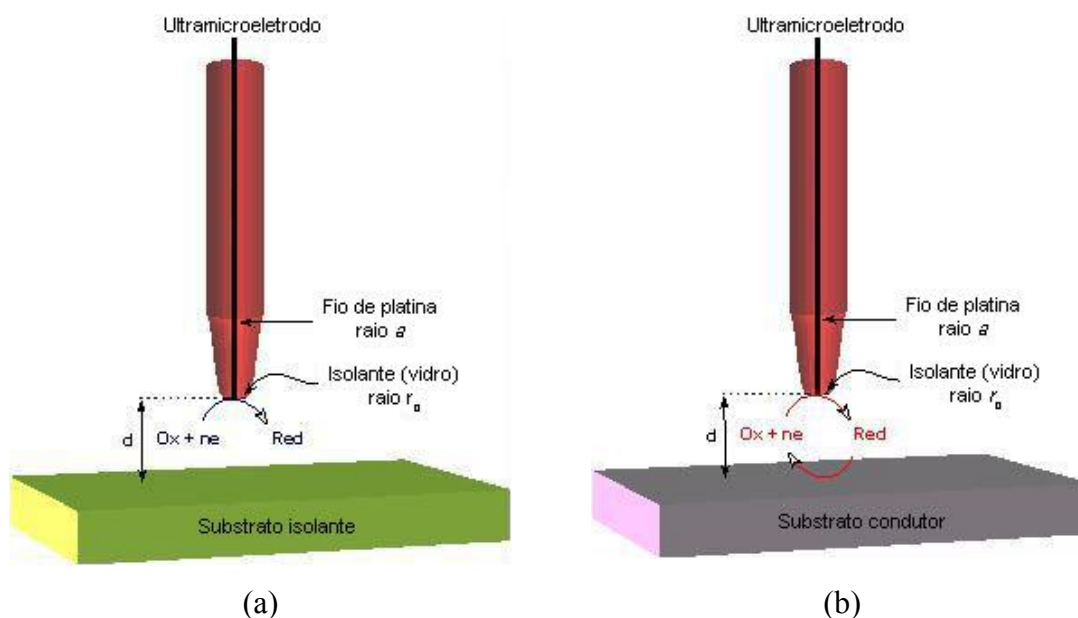


FIGURA 10 - Representação dos modos feedback negativo (a) e positivo (b) [62].

As curvas de aproximação, além de fornecer informações sobre a natureza do substrato, isolante ou condutor, constituem uma importante ferramenta para o posicionamento da sonda na vizinhança do substrato, evitando, assim, a quebra da sonda e/ou dano ao substrato. Isso devido à significativa mudança na inclinação da curva de aproximação logo antes do ponto de contato entre a sonda e o substrato (Fig.11).

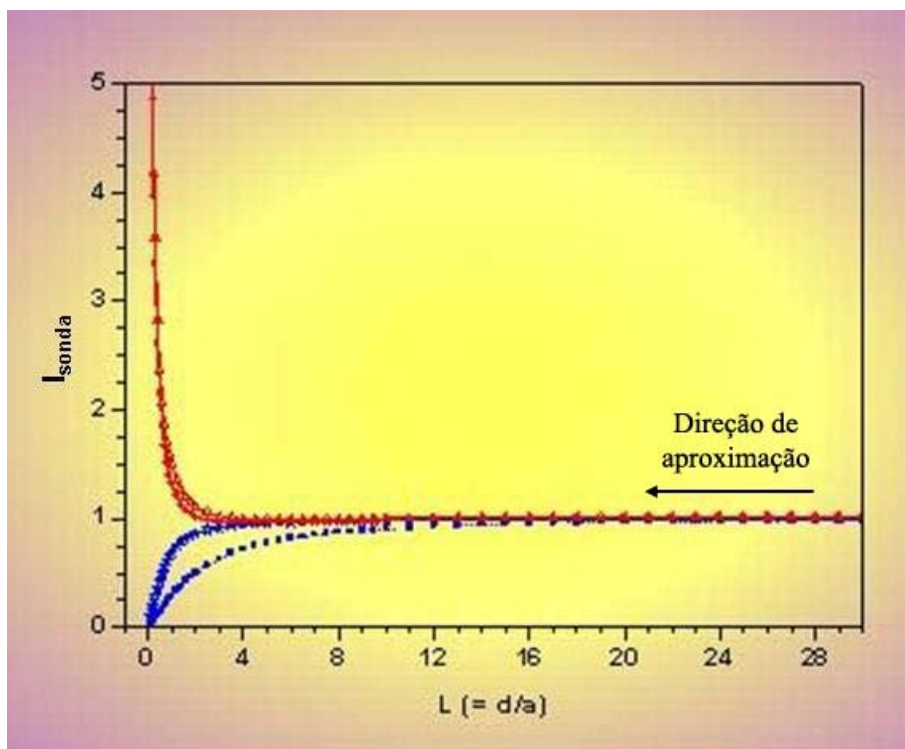


FIGURA 11 - Curvas de aproximação sobre um substrato isolante (curvas em azul) e um condutor (curvas em vermelho) [62].

Quando se desloca a sonda na vizinhança de um substrato, mantendo-se constante a distância sonda-substrato, é possível obter-se uma imagem que caracteriza a sua topografia ou sua reatividade de superfície.

Uma outra possibilidade de controle constante da distância sonda-substrato é o uso da EIE e medida da resistência do eletrólito (R_e). Na ausência de uma reação de transferência de carga, a R_e pode ser obtida da parte real da impedância em frequências relativamente baixas (1-10 kHz) [63,64]. A utilização da medida da R_e é interessante pois, neste caso, não é necessária a presença de um mediador redox. Assim, a medida pode ser feita em um determinado eletrólito de interesse.

Recentemente, alguns trabalhos têm mostrado o uso, com sucesso, de medidas de R_e utilizando impedância em alta frequência (HF) [61,65].

Para um UME, na faixa de HF, a impedância total (Z) é dada pela seguinte equação [61]:

$$Z \approx R_e + \frac{1}{jC_{dl}\omega} \quad (3)$$

onde C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica e ω é a frequência angular.

Quando se aproxima a sonda de um substrato condutor, as linhas de corrente são desviadas para seguir o caminho menos resistivo sobre o substrato, o que leva a uma diminuição da R_e . Inversamente, ao se aproximar a sonda de um substrato isolante, as linhas de potencial e corrente são esmagadas, o que resulta no aumento da R_e .

3.8.1 Montagem experimental

A sonda utilizada foi um UME feito a partir de um fio de platina (Goodfellow) com 10 μm de diâmetro, embutido em um tubo de vidro, finamente polido e limpo em banho de ultra-som numa solução de etanol 50 % (v/v). O raio normalizado do UME, que corresponde a $RG = r_g / a$ (onde a e r_g são os raios do UME e do material isolante, respectivamente), foi igual a 20. A sonda foi polarizada em -0,5 V_{SMS} .

Foi utilizada uma célula eletroquímica a três eletrodos e também uma gaiola de Faraday para minimizar a interferência elétrica. Como substrato foi utilizado um eletrodo de zinco (EDR) sem tratamento e convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M pH 3,00 e 5,00, durante 10 min. Como eletrólito foi utilizada uma solução de Na_2SO_4 0,01 M.

O instrumental utilizado consistiu em um sistema de posicionamento em três eixos (VP-25XA, Newport) dirigido por um codificador de movimento (ESP300, Newport), permitindo uma resolução espacial de 100 nm em todas as três direções. Uma câmera CCD (SONY), equipada com um mono-zoom (NACHET) e conectada a um monitor, permitia o posicionamento manual preliminar da sonda próximo ao substrato.

A polarização da sonda foi feita utilizando um bipotenciostato, fabricado no próprio laboratório, acoplado a um conversor de corrente-voltagem de baixo ruído (Femto DLPCA200, BFi OPTiLAS) com um ganho ajustável (10^3 - 10^{11} V/A) e uma banda larga (até 500 kHz). A R_e foi medida no domínio de HF. Deste modo, o módulo da impedância da ponta da sonda foi medido com um dispositivo analógico feito no próprio laboratório. Uma voltagem senoidal (frequência (f_{HF}) de 75-150 kHz e amplitude pico-a-pico (V_{p-p}) de 10-50 mV) aplicada por um gerador de função (TG550, TTI) foi sobreposta à voltagem DC do potenciostato. O sinal analógico de saída foi enviado ao canal de medida da R_e que forneceu um sinal de voltagem ($V_{Re}(t)$), que foi proporcional à amplitude da corrente ac e, portanto, foi uma função linear do inverso do módulo da impedância ($\text{Mod}(Z_{HF})$) na f_{HF} , de acordo com a relação [61]:

$$V_{Re} = \frac{b_1}{\text{Mod}(Z_{HF})} + b_2 \quad (4)$$

onde b_1 e b_2 são constantes que foram estimadas a partir de um procedimento de calibração utilizando resistores puros em lugar da célula eletroquímica.

Todo o sistema foi controlado por computador utilizando um programa desenvolvido no próprio laboratório, o qual usa como ferramenta o LABVIEWTM.

Os resultados fornecidos são variações de V_{Re} (voltagem de saída do dispositivo analógico para avaliação da R_e), já que o potencial é uma grandeza relativamente fácil de se medir. Assim, as variações de V_{Re} foram interpretadas como variações locais da reatividade da superfície, com uma resolução espacial dependendo de ambos: a dimensão da sonda (UME) e a distância sonda-substrato. Em nosso caso, a resolução espacial foi na escala de micrômetros. Desta forma, as variações de V_{Re} serão apresentadas na forma de cartografias, representando a reatividade da superfície.

Analisando a equação abaixo, obtida a partir das equações (3) e (4), pode-se concluir que quando se aproxima a sonda de um substrato condutor tem-se um aumento de V_{Re} . Inversamente, ao se aproximar a sonda de um substrato isolante tem-se uma diminuição V_{Re} .

$$R_e = \left(\left(\frac{b_1}{b_2 - V_{Re}} \right)^2 - \left(\frac{1}{C_{dl} 2\pi f_{HF}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (5)$$

A Fig. 12 apresenta a montagem experimental utilizada nas medidas de SECM.

Para o correto posicionamento da sonda na vizinhança do substrato, foram obtidas curvas de aproximação como a apresentada na Fig. 13, sobre a resina que envolve o eletrodo de zinco, utilizando uma velocidade de deslocamento normal ao substrato (v_z) de $2 \mu\text{m s}^{-1}$. Além disso, tais curvas forneceram informações sobre a natureza do substrato, isolante ou condutor. Vale dizer que, na Fig. 13, a direção de aproximação é de $10 \rightarrow 0$.

É importante mencionar que para a obtenção da cartografia da superfície do substrato a sonda era deslocada em no mínimo $10 \mu\text{m}$ acima do ponto de contato com o mesmo. Assim, era feita uma varredura nos eixos x e y em uma área de 1 mm^2 , com velocidade de deslocamento da sonda de $20 \mu\text{m s}^{-1}$, obtendo-se um tempo de medida de 1h 30 min.

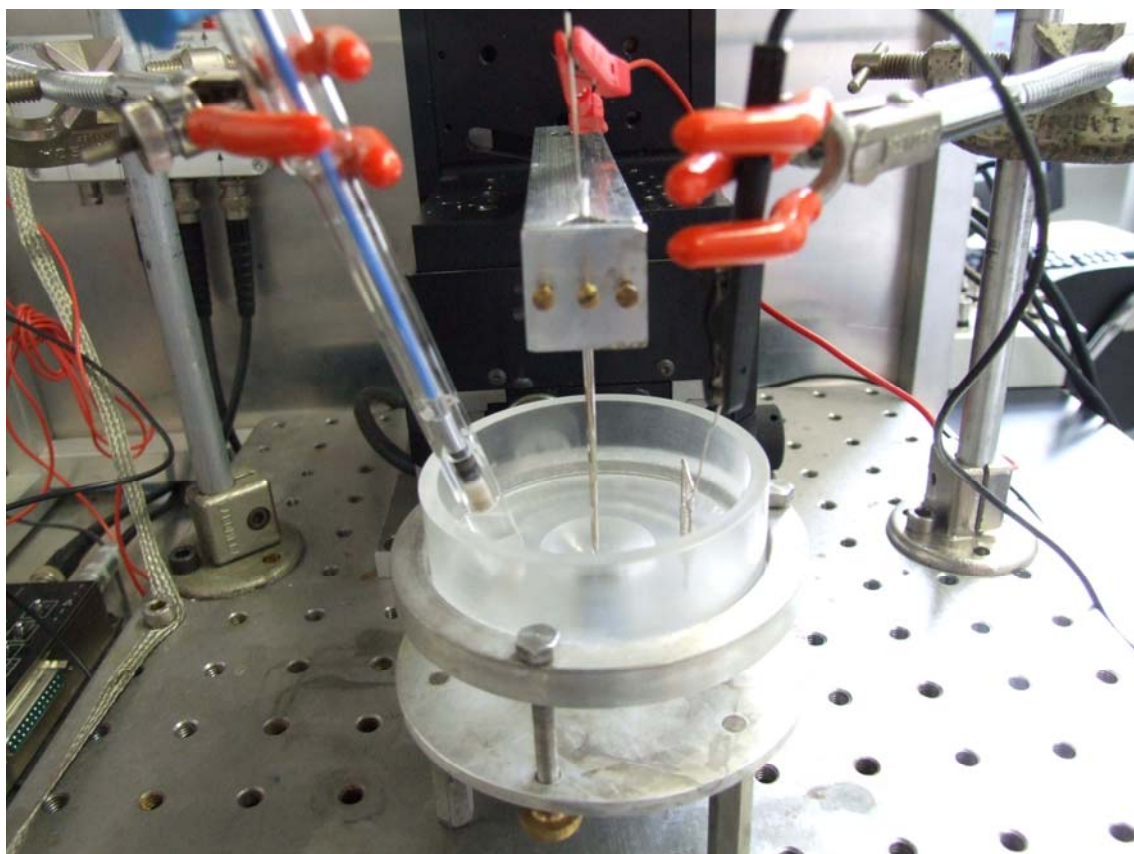


FIGURA 12 - Montagem experimental utilizada nas medidas de SECM.

Para as medidas de SECM durante a conversão, o posicionamento da sonda na vizinhança do substrato precisaria ser feito sem a utilização do banho de conversão, uma vez que após o posicionamento, quando a cartografia da superfície fosse iniciada, o processo de conversão já estaria em andamento e, portanto, a medida durante os instantes iniciais não seria mais possível.

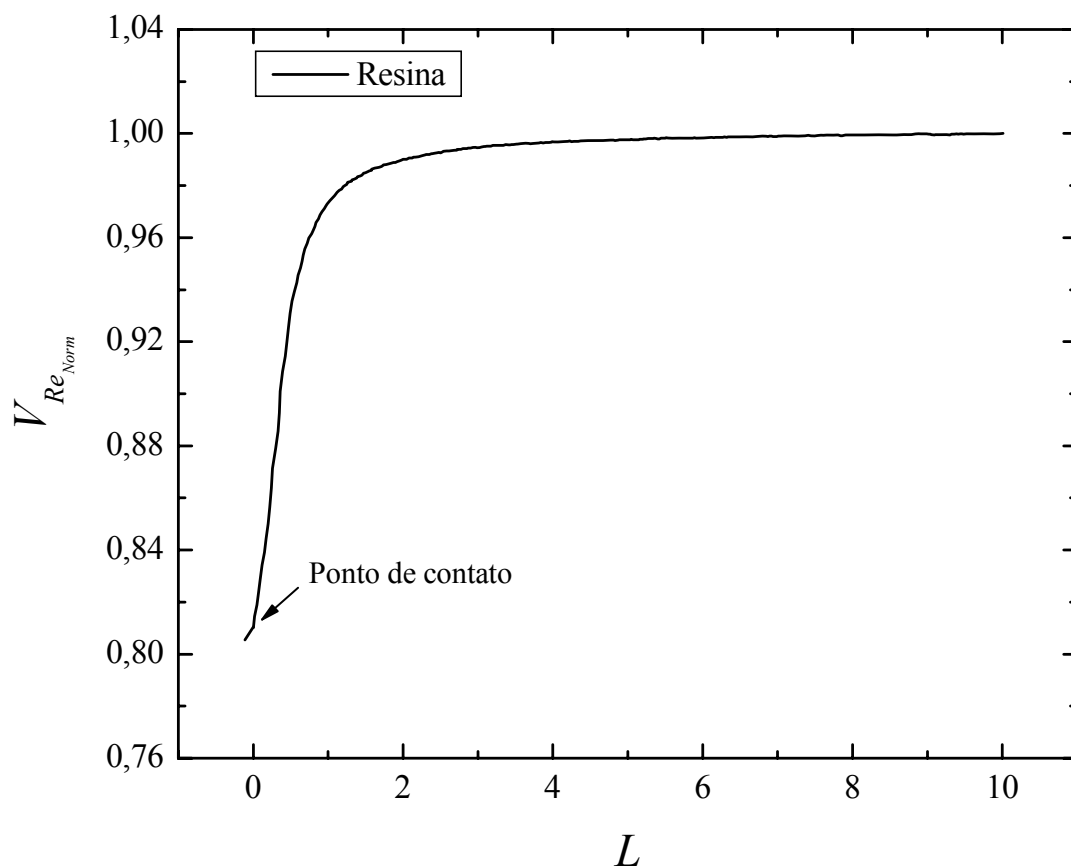


FIGURA 13 - Curva de aproximação sobre a resina que envolve o eletrodo de zinco em Na_2SO_4 0,01 M. $v_z = 2 \mu\text{m s}^{-1}$. ($L = d/a$ e $V_{Re_{Norm}} = V_{Re}/V_{Re_{\infty}}$).

Deste modo, o posicionamento da sonda foi possível graças ao acoplamento SECM-MECQ. Neste caso, a brusca variação de frequência do quartzo caracterizou o ponto de contato entre a sonda e o substrato, como mostra a Fig.14, que apresenta uma curva de aproximação sobre o depósito de ouro do cristal de quartzo.

Assim, zinco foi eletrodepositado sobre o depósito de ouro utilizando as mesmas condições descritas na seção 3.7.2 e, então, cada quartzo foi montado sobre um suporte circular em resina epóxi munido de pistas de cobre que permitem estabelecer as conexões elétricas (utilizando-se cola prata) que foram isoladas pela utilização de cola de silicone. O quartzo foi conectado a um conector do tipo BNC através de fios de cobre anteriormente soldados ao suporte.

Após o posicionamento da sonda, o banho de conversão era colocado na célula eletroquímica e a cartografia da superfície era imediatamente iniciada, sendo utilizada uma velocidade de deslocamento da sonda de $40 \mu\text{m s}^{-1}$, para se obter um tempo de medida de aproximadamente 45 min.

A Fig. 15 apresenta a montagem experimental utilizada nas medidas de SECM-MECQ.

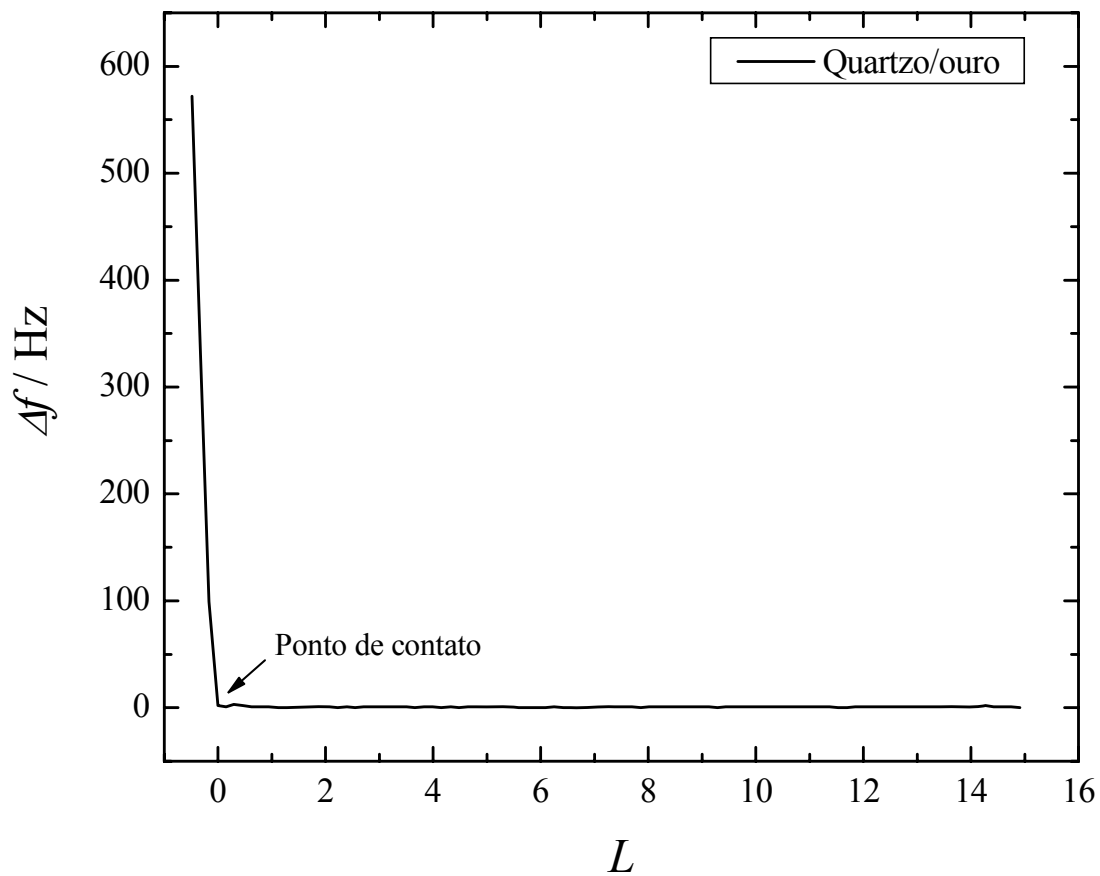


FIGURA 14 - Curva de aproximação sobre o depósito de ouro do cristal de quartzo. $v_z = 2 \mu\text{m s}^{-1}$. ($L = d / a$).

O instrumental da MECQ utilizado com a SECM compreendeu um oscilador fabricado no próprio laboratório e um frequencímetro (FLUKE PM 6685, PHILIPS). Os cristais de quartzo utilizados foram os mesmos descritos na seção 3.7.2, sendo que o suporte tinha forma circular.

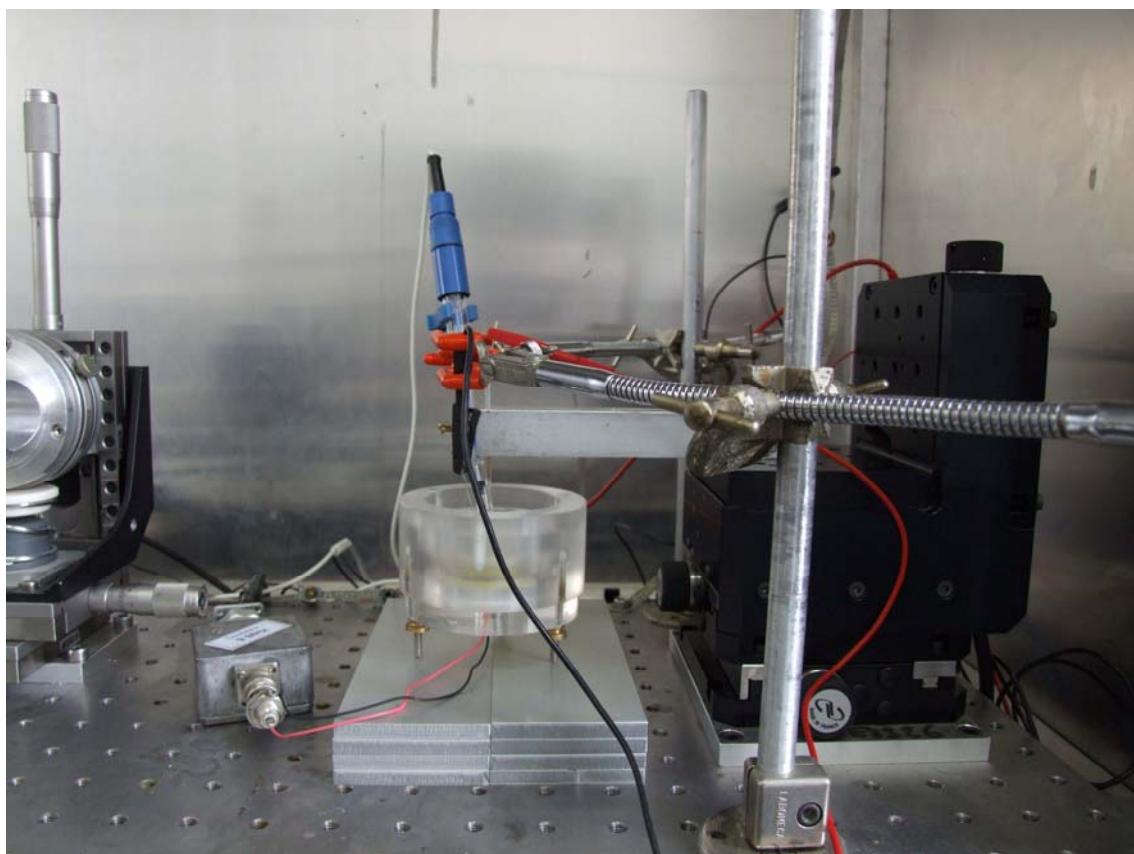


FIGURA 15 - Montagem experimental utilizada nas medidas de SECM-MECQ.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cronopotenciometria

A evolução do E_{oc} em função do tempo de conversão do zinco nos banhos com pH 3,00 e 5,00 foi registrada para o eletrodo estacionário ($\Omega = 0$ rpm) e com rotações de 250, 500 e 1000 rpm. Para o banho com pH 3,00 (Fig. 16), nos primeiros instantes, verifica-se uma queda brusca de potencial, para valores mais catódicos, que pode ser devida à dissolução de algum óxido superficial no eletrodo de zinco em paralelo com a dissolução do próprio zinco. Essa dissolução é acompanhada por evolução de gás hidrogênio, que é muito mais significativa em pH 3,00 do que em pH 5,00. Em seguida, até cerca de 200 s, o potencial começa a aumentar devido à deposição da camada de conversão. Essa transição se estende até cerca de 1000 s. Nesse período, a influência da velocidade de rotação do eletrodo sobre o potencial não é conclusiva. Com efeito, existem pelo menos dois efeitos concorrentes na superfície do eletrodo, a saber: i) desprendimento de bolhas de hidrogênio e ii) a deposição da camada de conversão. Após 1000s, verifica-se que aumentando a velocidade de rotação o potencial tende a diminuir. Embora essa diminuição seja de apenas cerca de 10 mV, ela existe e pode ser comprovada experimentalmente. Uma hipótese para justificar essa variação final seria algum efeito mecânico da velocidade de rotação sobre a camada de conversão.

Para o banho com pH 5,00 (Fig. 17), nos primeiros instantes também se verifica uma queda brusca de potencial, para valores mais catódicos. Após essa queda, o potencial começa a aumentar continuamente tendendo à estabilização em tempos de conversão superiores a 1400 s, para todas as velocidades de rotação. Neste banho, a camada é menos espessa como será visto posteriormente pelos resultados de MECQ (seção 4.4), de modo que o efeito mecânico da velocidade de rotação não seria notado. Em consequência, o que se observa é o aumento do potencial com o aumento da velocidade de rotação, devido a maior facilidade de conversão.

Portanto, a influência da variação da velocidade de rotação do eletrodo no processo depende do pH, alterando os valores de potencial de estabilização. Com efeito, o aumento da velocidade de rotação leva a uma diminuição dos valores de potencial de

estabilização para o banho com pH 3,00 e a um aumento dos valores de potencial de estabilização para o banho com pH 5,00.

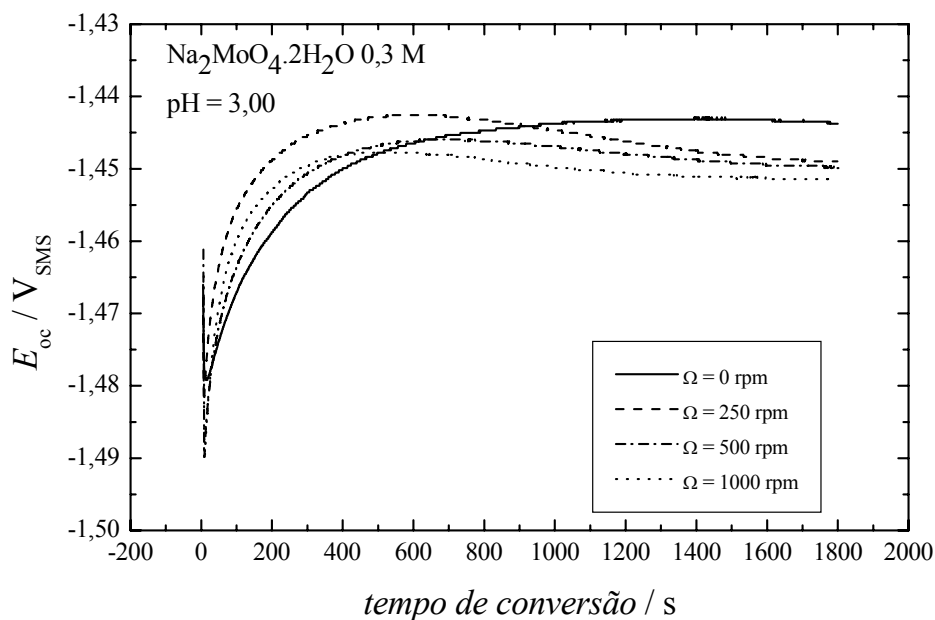


FIGURA 16 - Evolução do E_{oc} do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão em $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0,3 M com pH 3,00.

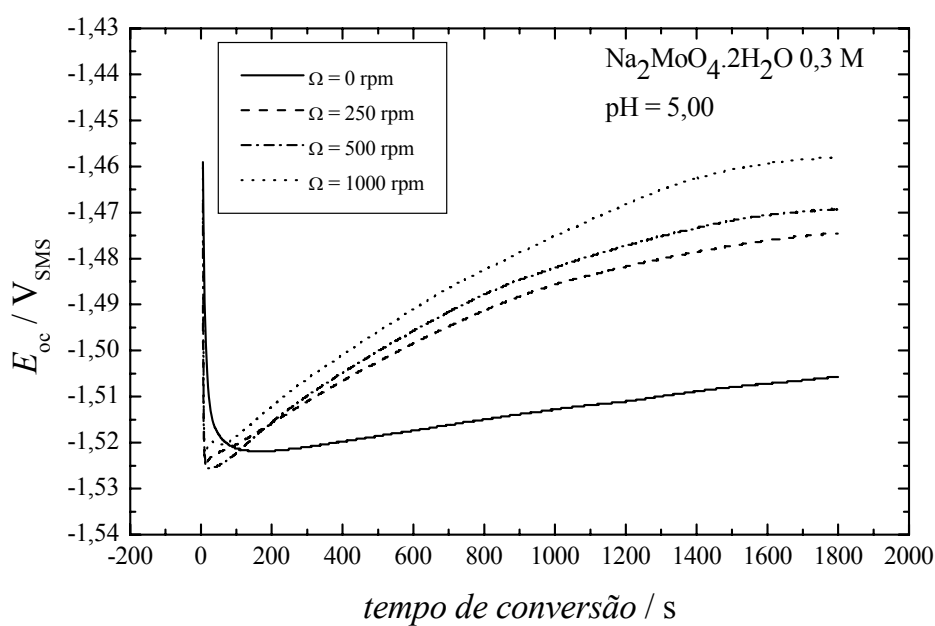


FIGURA 17 - Evolução do E_{oc} do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão em $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0,3 M com pH 5,00.

4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados experimentais das medidas de EIE estão apresentados na forma de diagramas de Nyquist.

Nas Figs. 18 e 19 estão apresentados os diagramas de impedância do eletrodo de zinco, variando-se a velocidade de rotação do eletrodo, em função do tempo de conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, onde observam-se dois arcos capacitivos. O primeiro arco capacitivo, na faixa de altas frequências, pode ser atribuído à resistência de transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica. Enquanto o segundo arco capacitivo, na faixa de médias e baixas frequências, pode ser relacionado a um processo de difusão. Fazendo uma analogia com o mecanismo de cromatização, essa difusão ocorre na camada de difusão de Nernst e na camada de conversão [8].

Com o aumento do tempo de conversão, não se observam mudanças significativas nos diagramas de impedância, entretanto os arcos capacitivos ficam mais bem separados. Como o limite a baixa frequência de impedâncias associadas à difusão é diretamente proporcional à espessura de um filme ou camada [66], pode-se dizer que a espessura da camada não varia com o aumento do tempo de conversão.

Já com o aumento da velocidade de rotação, o arco na faixa de altas frequências permanece inalterado e o tamanho do arco capacitivo associado à difusão tende a diminuir, sugerindo que a camada fica menos espessa. Pode-se também considerar que tal difusão ocorreria através de uma camada porosa, e com o aumento da velocidade de rotação a coalescência de seus poros (compactação) seria dificultada, ou ainda uma difusão por um filme ou camada do tipo gel, cuja reticulação também seria dificultada pelo aumento da velocidade de rotação. Todas essas hipóteses complementam a discussão a cerca das variações de E_{oc} na seção anterior. O substrato de zinco ficaria mais exposto com o aumento da velocidade de rotação, o que resultaria em menores potenciais.

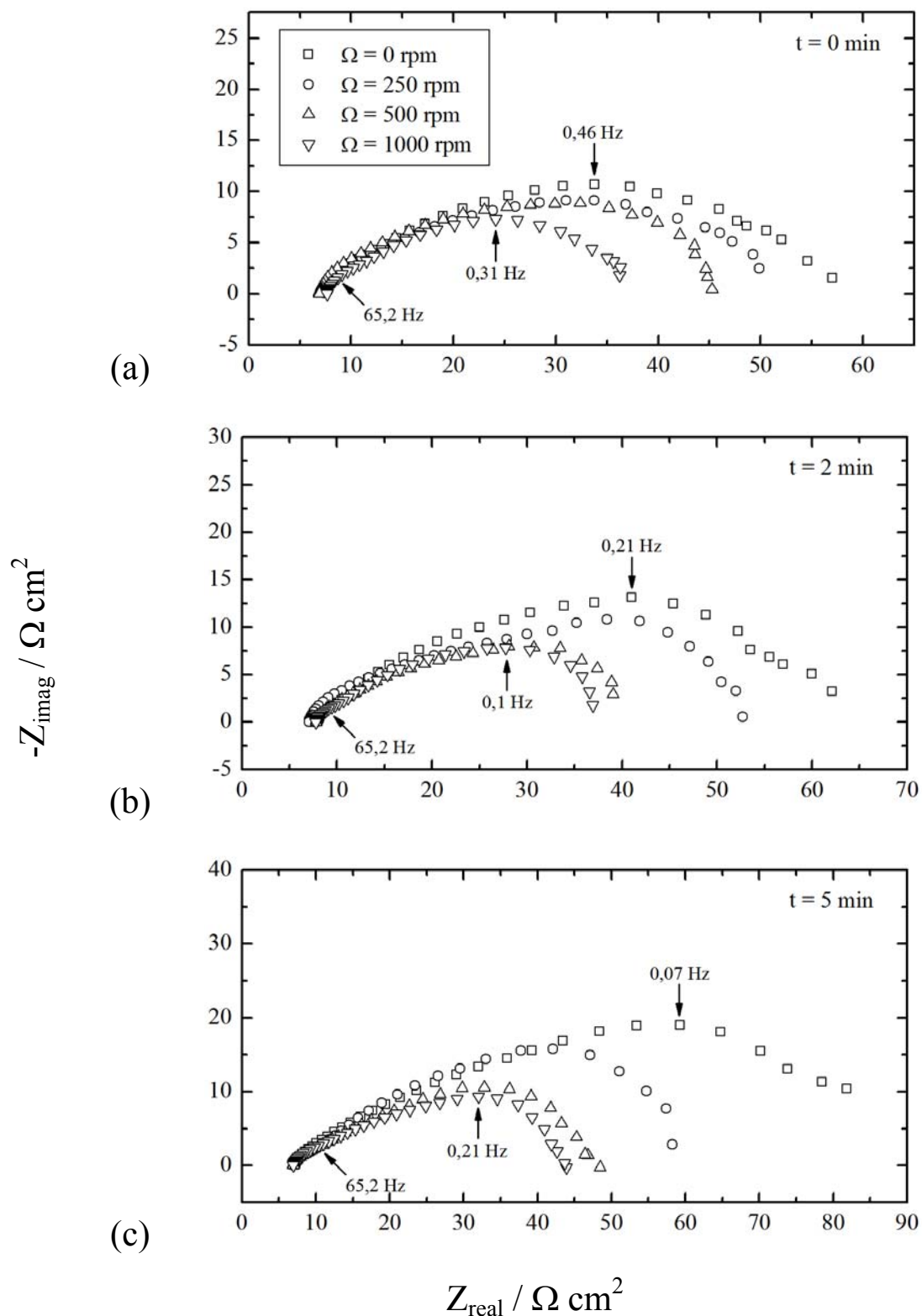


FIGURA 18 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (0 (a), 2 (b) e 5 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00.

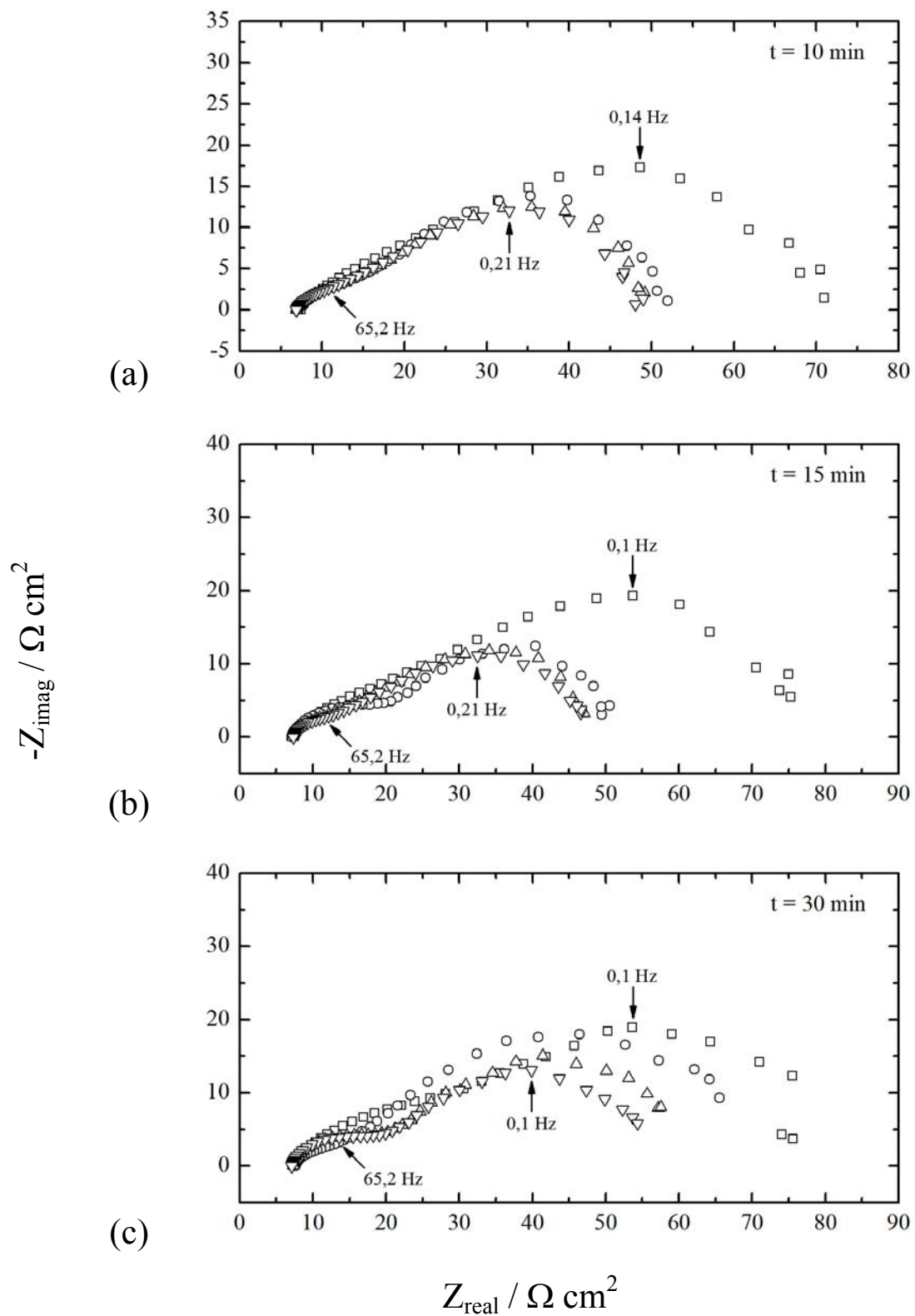


FIGURA 19 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (10 (a), 15 (b) e 30 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00.

Nas Figs. 20 e 21 estão apresentados os diagramas de impedância do eletrodo de zinco, variando-se a velocidade de rotação, em função do tempo de conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, onde observam-se dois arcos capacitivos. O primeiro arco capacitivo, muito pequeno, na faixa de altas frequências, pode ser atribuído à resistência de transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica. Enquanto o segundo arco capacitivo, na faixa de médias e baixas frequências, pode ser relacionado a um processo de difusão. Da mesma forma que em pH 3,00, essa difusão ocorre na camada de difusão de Nernst e na camada de conversão.

Com o aumento do tempo de conversão, somente o arco na faixa de altas frequências permanece inalterado e o tamanho do arco capacitivo associado à difusão tende a aumentar, sugerindo que a camada fica mais espessa.

Já com o aumento da velocidade de rotação, não se observam mudanças significativas nos diagramas de impedância, sugerindo que a espessura da camada não varia.

Tais observações confirmam os resultados de cronopotenciometria e sugerem que o aumento da velocidade de rotação dificultaria a compactação da camada, em pH 3,00, e facilitaria o processo de conversão, em pH 5,00.

Comparando os diagramas aqui mostrados com os resultados de Magalhães [8] para o processo de cromatização, observou-se a presença de um arco indutivo, na faixa de baixas frequências, o qual não foi observado durante a conversão em banhos de molibdato. Segundo o autor, este arco poderia ser explicado considerando-se separadamente as componentes anódicas e catódicas (adsorção de uma espécie ativante ou desorção de uma espécie bloqueadora, com o aumento da sobretensão de cada componente) ou considerando-se a adsorção de uma única espécie interagindo com as duas componentes. Além desse arco indutivo, os diagramas de impedância deste autor também apresentaram dois arcos capacitivos, sendo que o efeito da velocidade de rotação foi semelhante ao observado para o banho de molibdato com pH 3,00, aqui estudado.

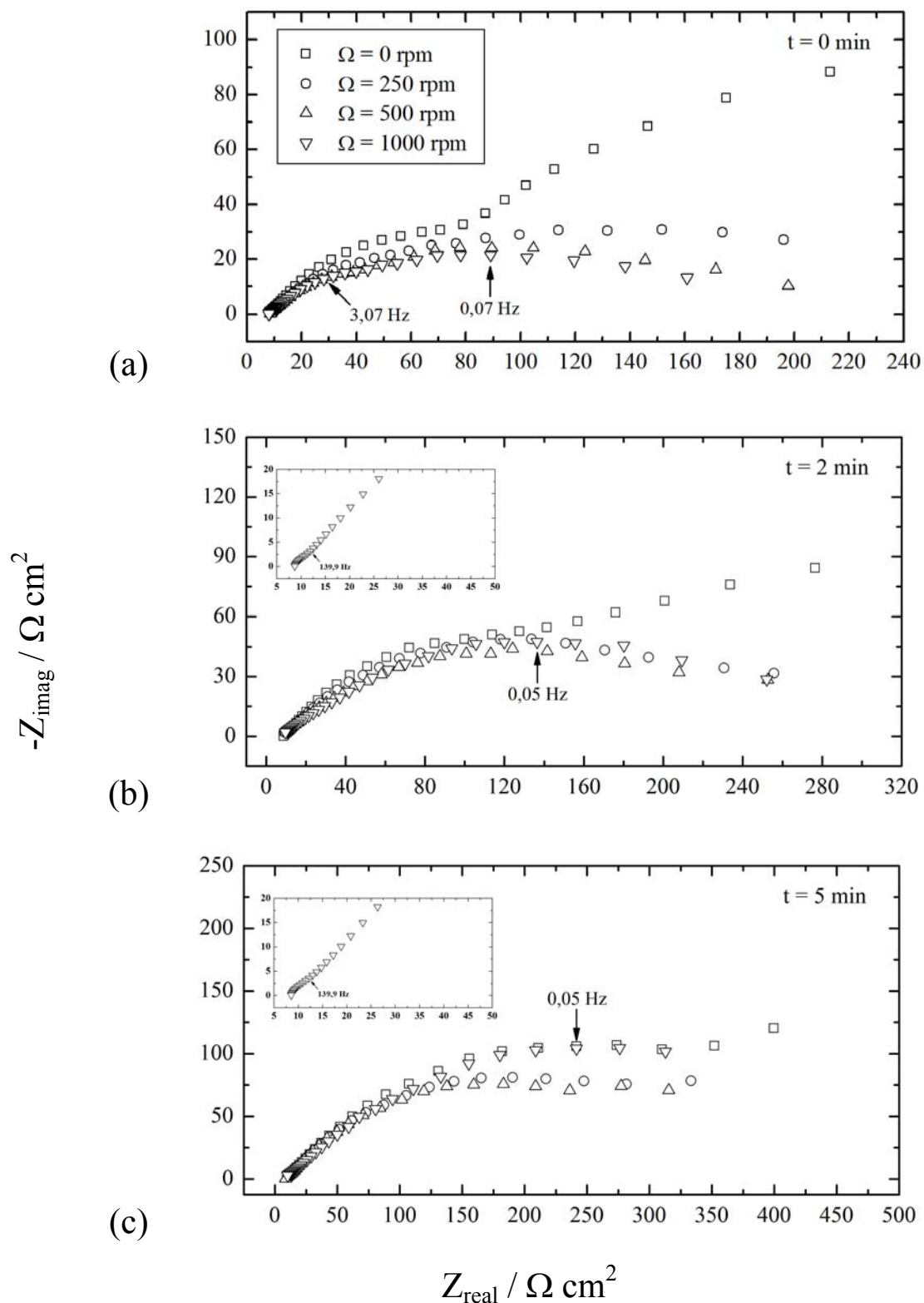


FIGURA 20 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (0 (a), 2 (b) e 5 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00.

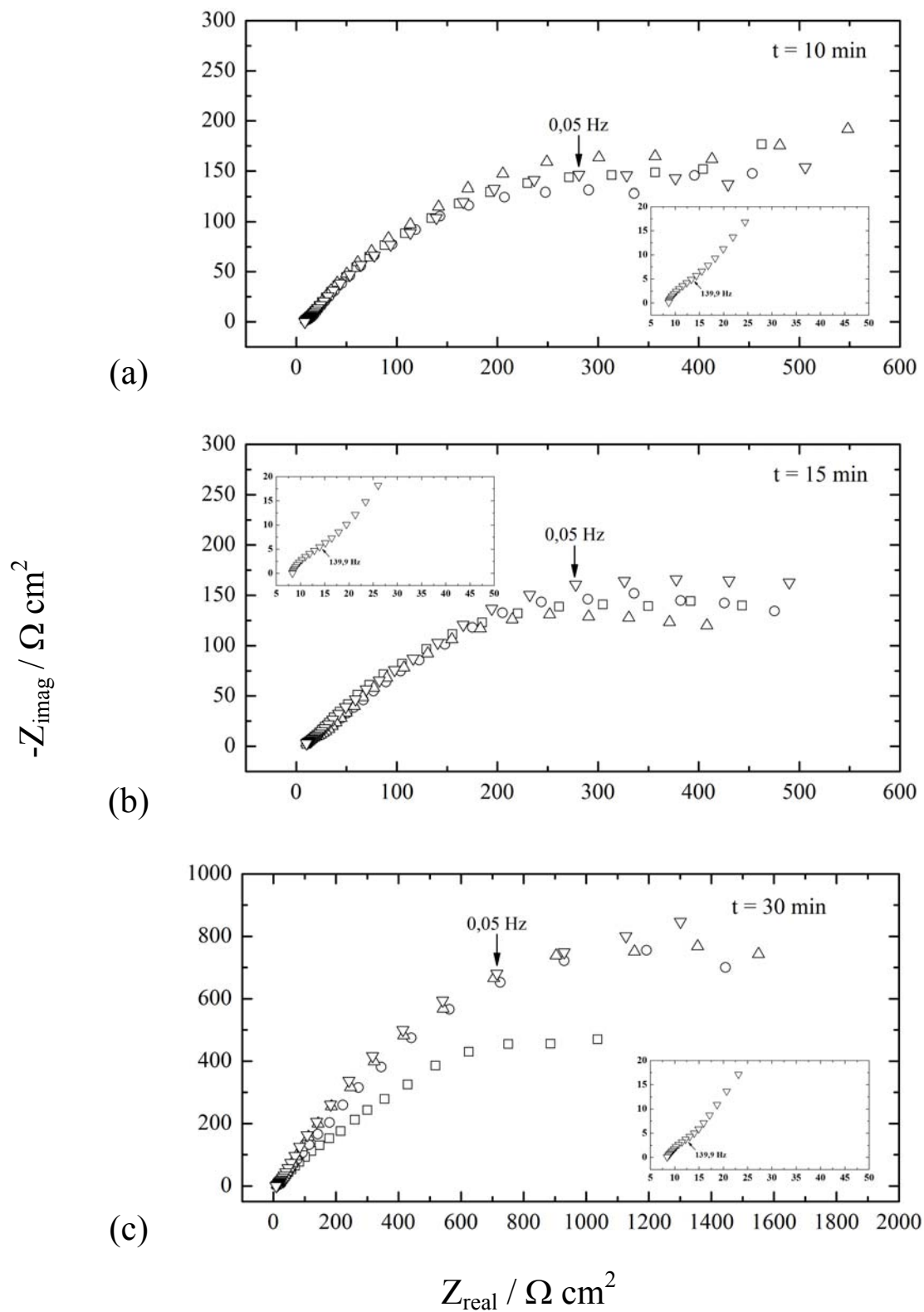


FIGURA 21 - Diagramas de Nyquist do eletrodo de zinco com rotações de 0, 250, 500 e 1000 rpm em função do tempo de conversão (10 (a), 15 (b) e 30 (c) min) em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00.

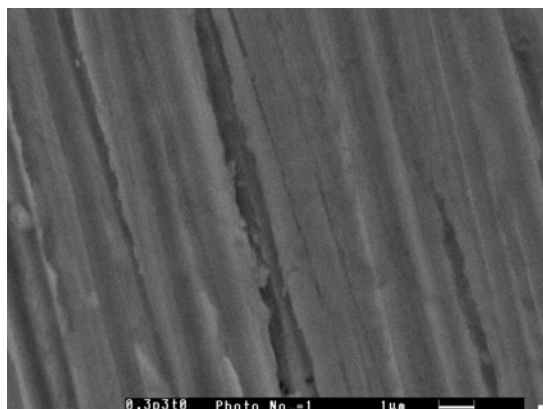
A caracterização das camadas por MEV e EDS foi feita para todas as condições estudadas, ou seja, variando-se o tempo de conversão (entre 0 e 30 min) e a velocidade de rotação do eletrodo (entre 0 e 1000 rpm), para ambos os pH. Entretanto, apenas algumas condições foram escolhidas para efeito de apresentação dos resultados.

A Figs. 22 e 23 apresentam as micrografias obtidas por MEV do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, variando-se o tempo de conversão e com velocidade de rotação de 0 e 1000 rpm, respectivamente. Observa-se que as camadas apresentam uma morfologia fissurada. O efeito do tempo de conversão na morfologia do eletrodo torna-se mais evidente quando se aumenta a velocidade de rotação. O aumento do tempo de conversão leva a um aumento em quantidade e em tamanho das fissuras. O mesmo comportamento é observado para o banho com pH 5,00 (Figs. 24 e 25), sendo que o efeito do tempo de conversão na morfologia do eletrodo torna-se mais evidente para velocidades de rotação superiores a 250 rpm.

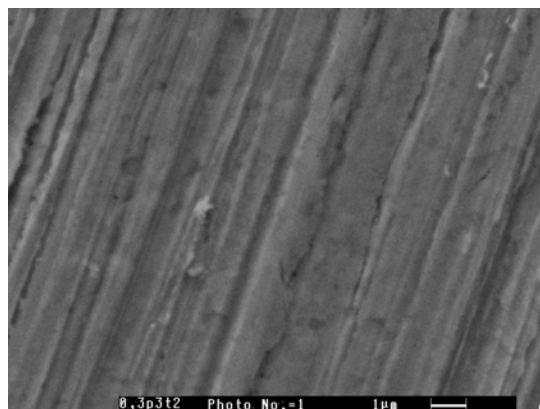
É importante ressaltar que estas amostras foram analisadas *ex-situ*, ou seja, elas foram retiradas dos banhos de conversão, secas, e, em seqüência, analisadas. Deste modo, o procedimento de secagem poderia resultar em uma estrutura diferente da que havia originalmente nos banhos. Além disso, essas fissuras também poderiam ser resultantes do vácuo do MEV.

Os resultados de EDS indicaram a presença de Mo e P nas camadas analisadas. A Fig. 26 apresenta os espectros de EDS para o eletrodo de zinco antes e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm. Vale salientar que as análises por EDS são sobretudo de ordem qualitativa.

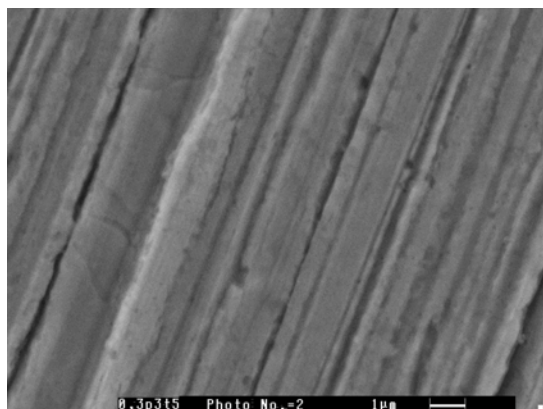
As análises de XPS foram feitas apenas em algumas camadas. A Fig. 27 apresenta os espectros de XPS para o eletrodo de zinco antes e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00, durante 2 min e com velocidade de rotação de 0 rpm. Os resultados indicaram a presença de Mo (V) e P (V) nas camadas analisadas. A presença de Mo (V) em camadas de conversão de molibdato já tem sido reportada na literatura [21].



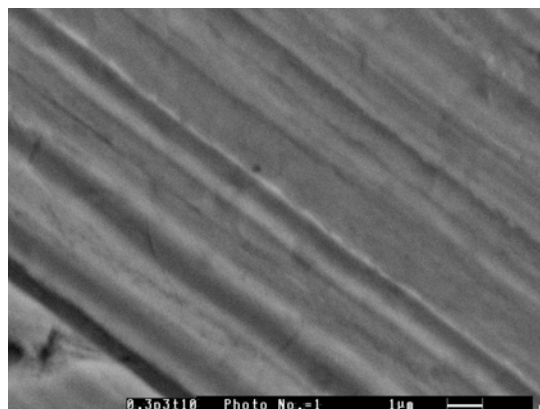
(a)



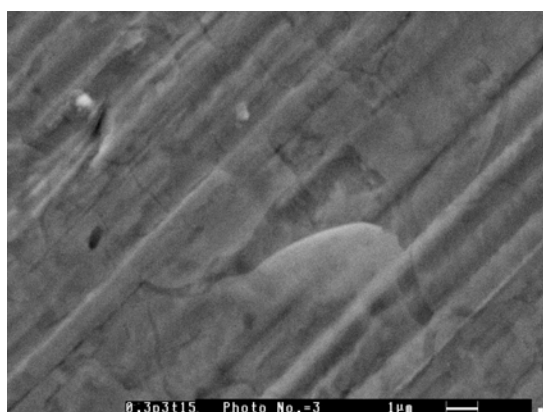
(b)



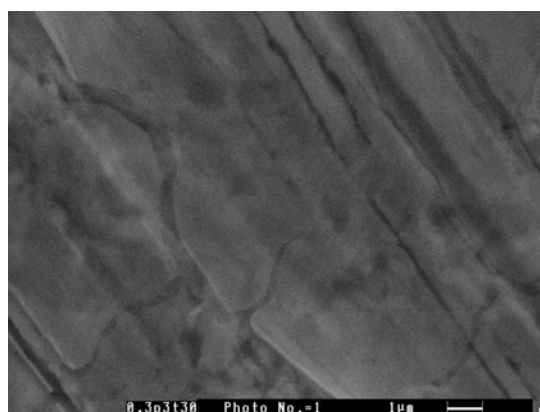
(c)



(d)

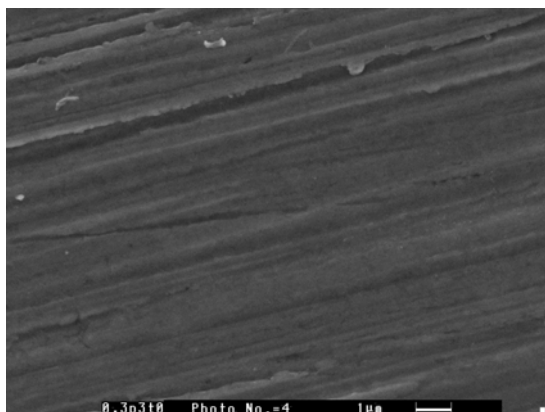


(e)

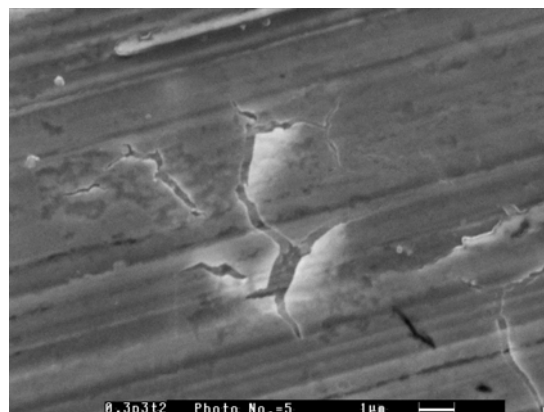


(f)

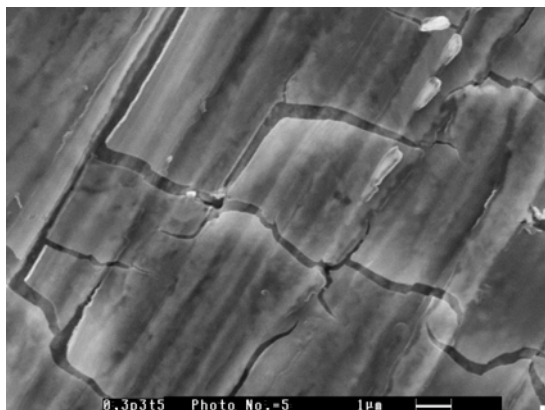
FIGURA 22 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 0 rpm.



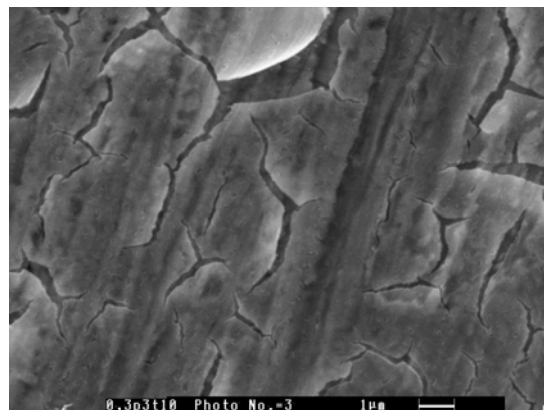
(a)



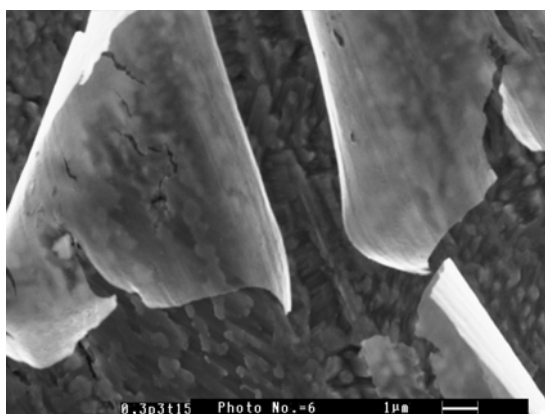
(b)



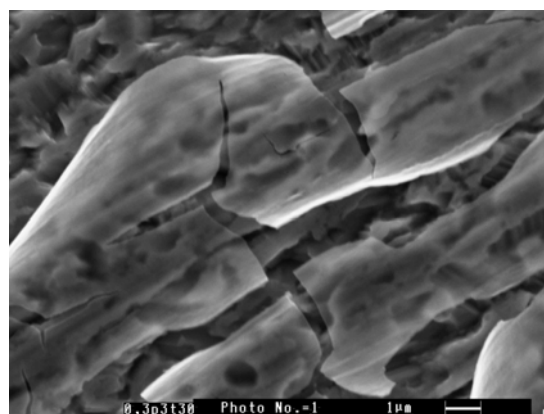
(c)



(d)

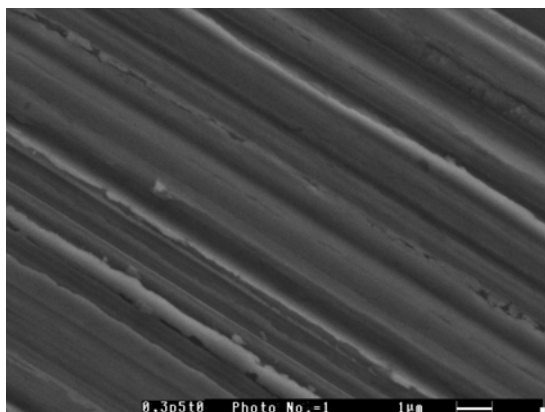


(e)

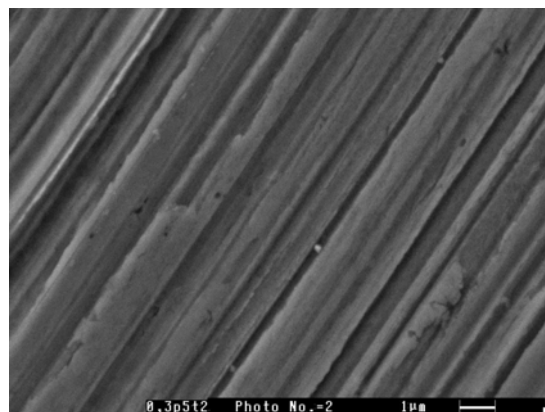


(f)

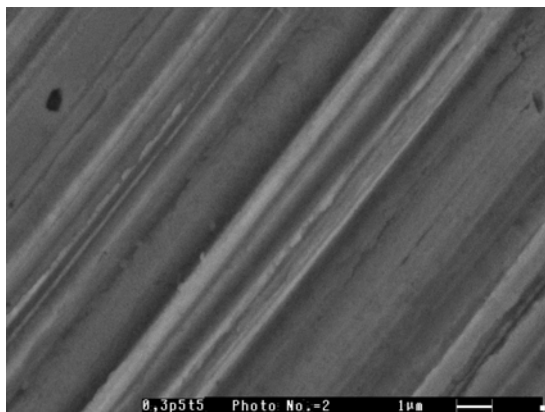
FIGURA 23 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 1000 rpm.



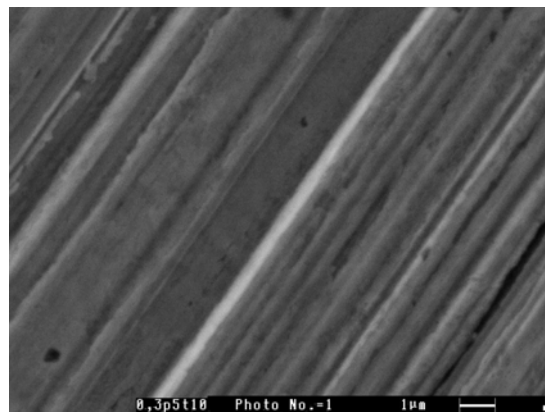
(a)



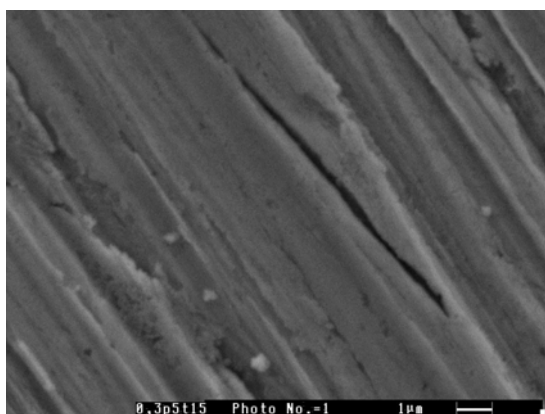
(b)



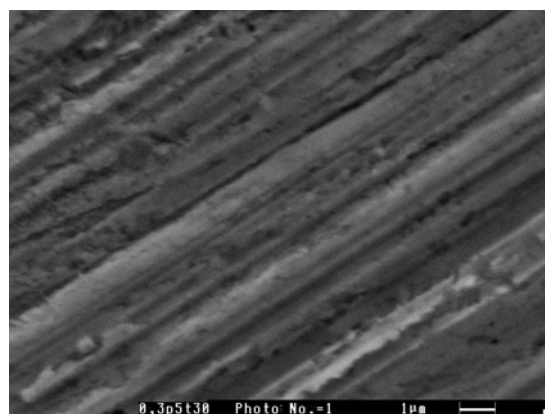
(c)



(d)

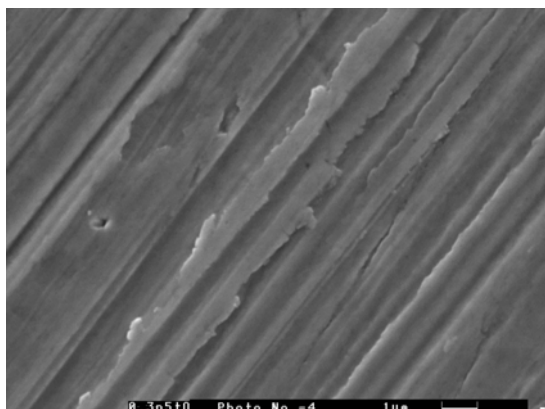


(e)

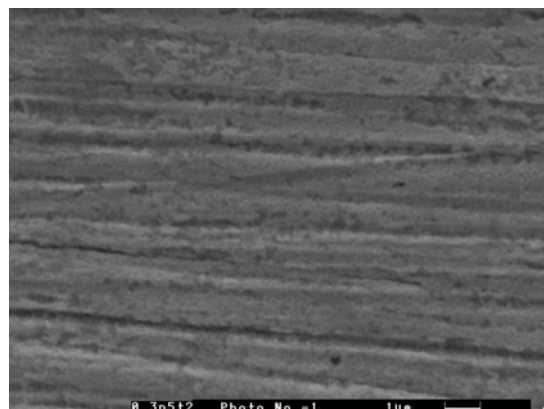


(f)

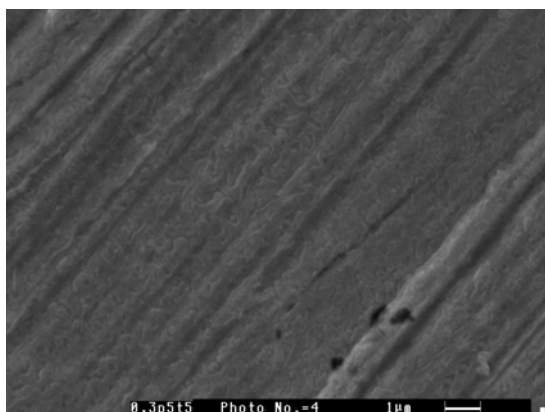
FIGURA 24 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 0 rpm.



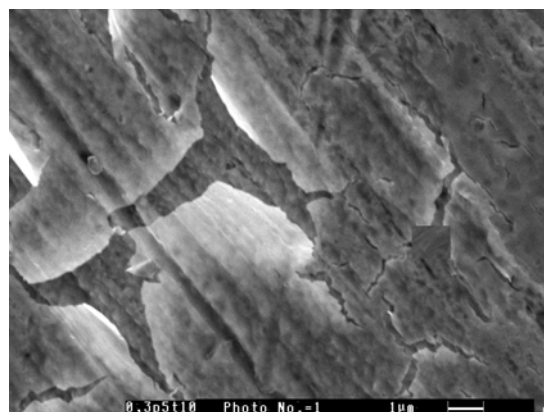
(a)



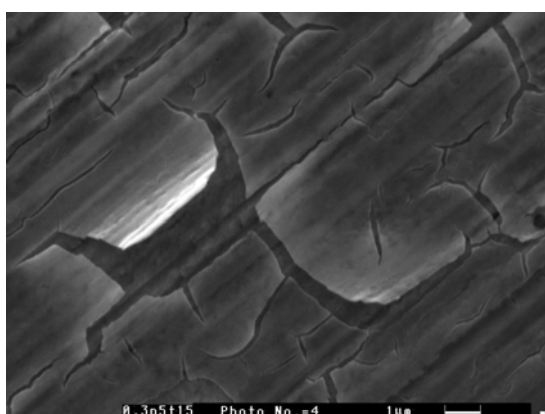
(b)



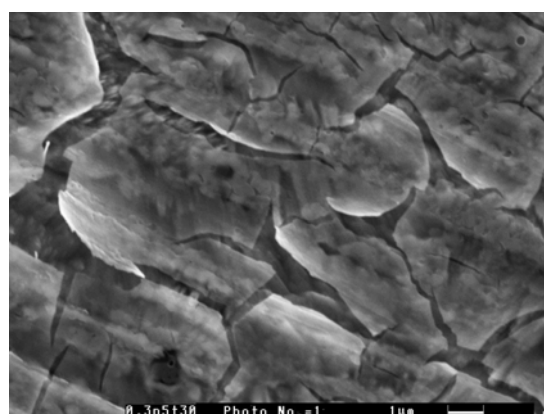
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 25 - Micrografias do eletrodo de zinco após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 0 (a), 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 30 min (f) e com velocidade de rotação de 1000 rpm.

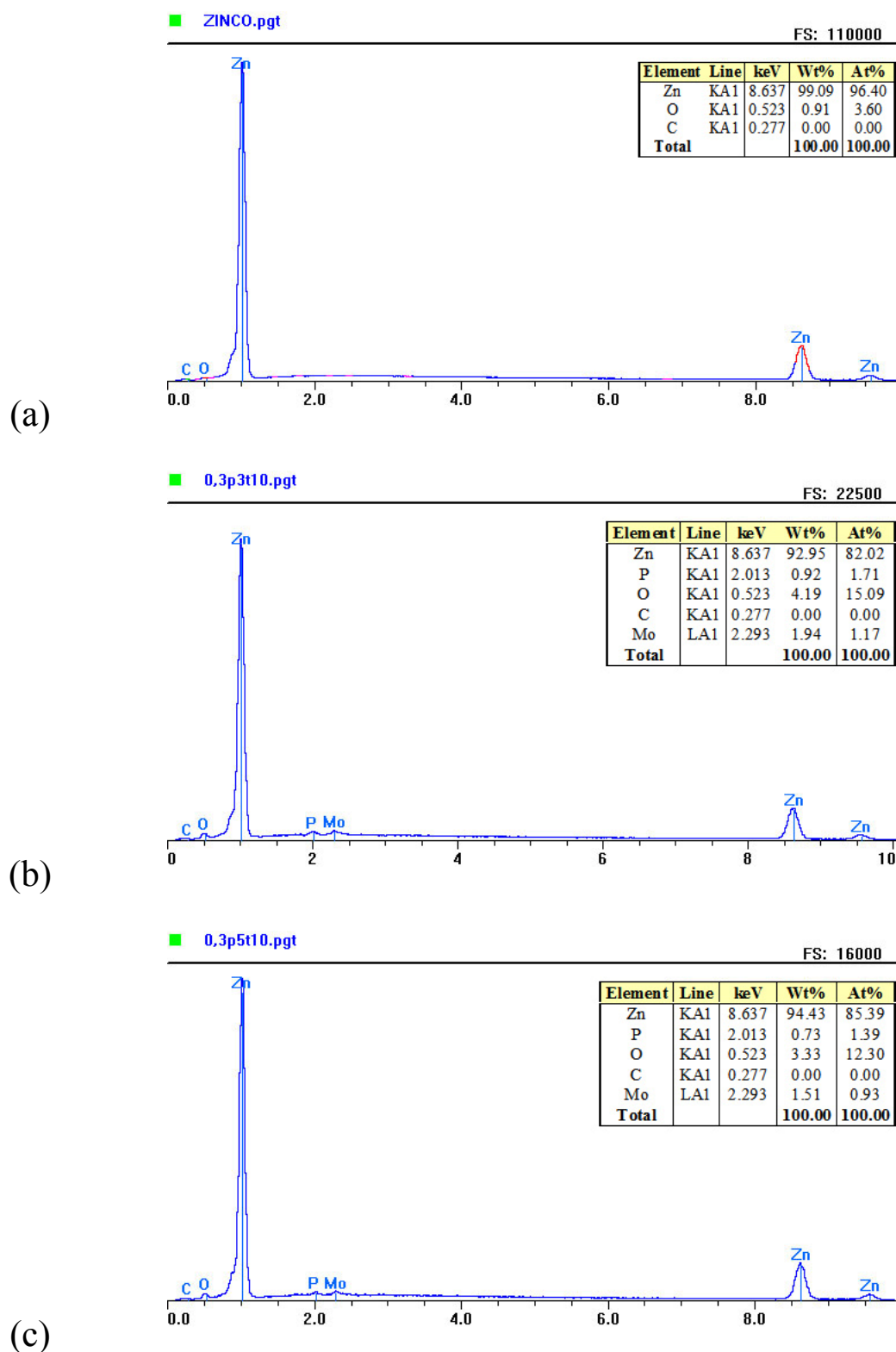
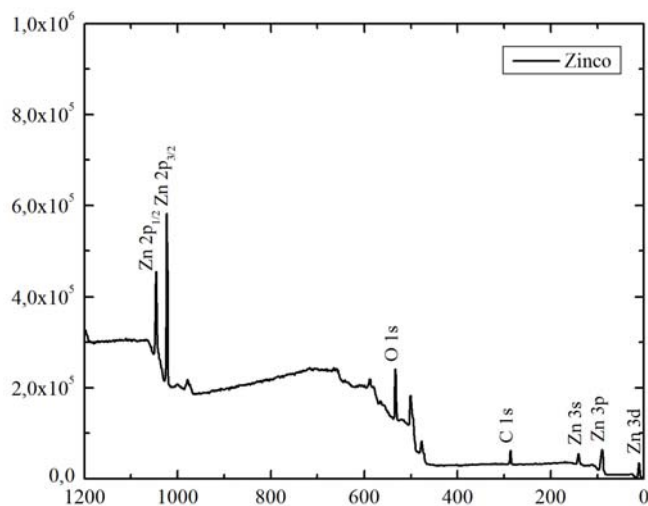


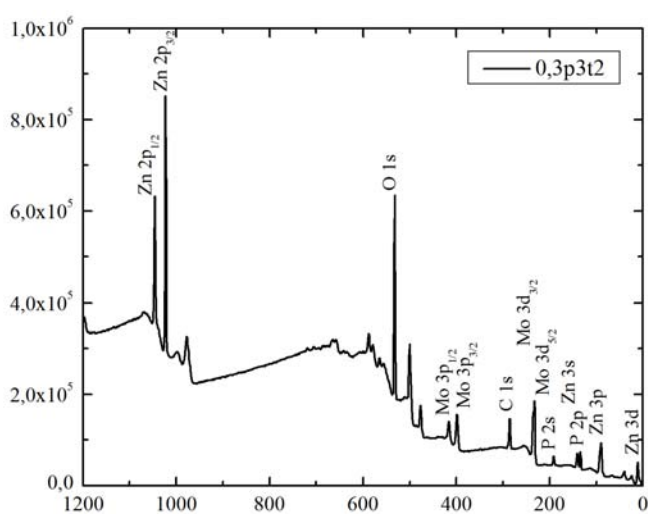
FIGURA 26 - Espectros de EDS do eletrodo de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e 5,00 (c), durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm.

Contagem / s

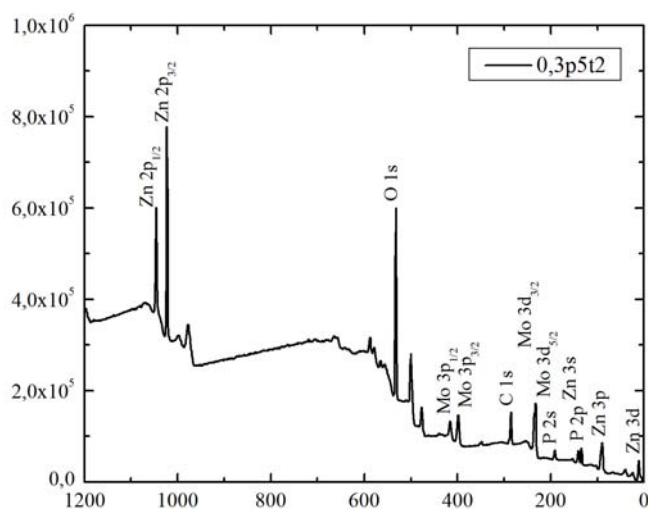
(a)



(b)



(c)



Energia de ligação / eV

FIGURA 27 - Espectros de XPS do eletrodo de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e 5,00 (c), durante 2 min e com velocidade de rotação de 0 rpm.

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises de XPS para as camadas obtidas em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00, durante 2 e 30 min e com velocidade de rotação de 0 rpm. Dos resultados contidos na Tabela 4, observa-se que para ambos os pH, ao variar-se o tempo de conversão de 2 para 30 min, as quantidades de Mo e P não variam. Isto pode significar que a partir de 2 min de conversão a camada já estaria formada, podendo, a partir deste tempo, ainda estar em fase de crescimento.

O fósforo poderia estar presente nas camadas na forma de fosfato de zinco ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Já o molibdênio poderia estar na forma $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [28], como melhor será discutido na seção 4.6.

TABELA 4 - Resultados das análises de XPS para as camadas obtidas em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00, durante 2 e 30 min e com velocidade de rotação de 0 rpm.

Elemento	At %			
	0,3pH3t2	0,3pH3t30	0,3pH5t2	0,3pH5t30
Zn	14	13	13	12
Mo	8	8	7	7
P	8	8	8	8
O	51	52	50	53
C	19	19	22	20
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

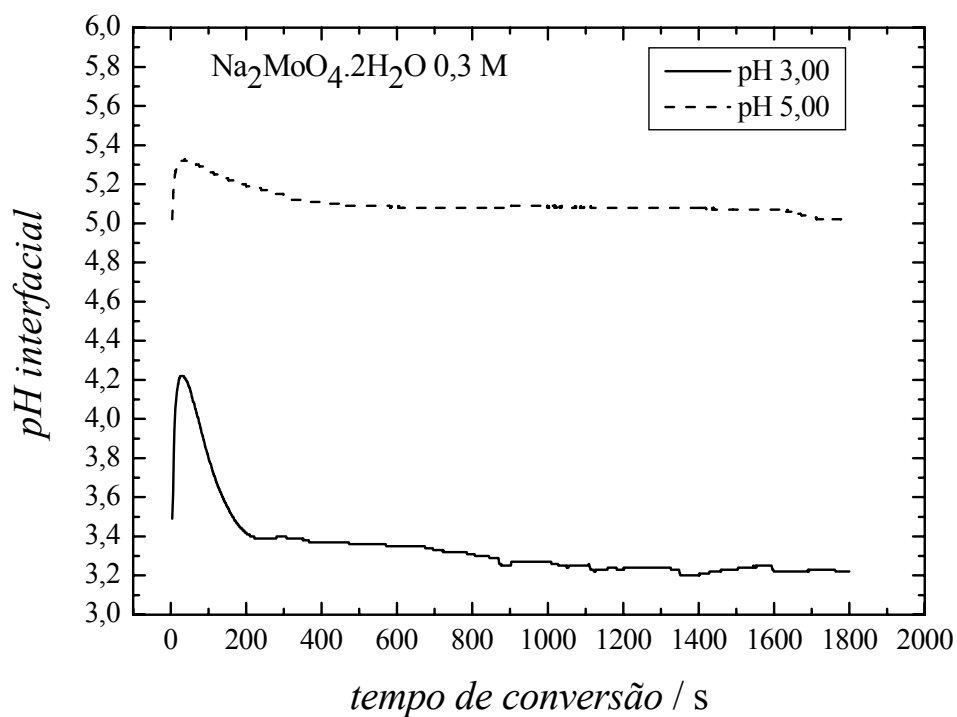
4.3 pH interfacial

A Fig. 28 apresenta o comportamento do pH interfacial e do E_{oc} do zinco eletrodepositado sobre uma malha de platina em função do tempo de conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00. Para ambos os pH estudados, ao contato do zinco com o banho de conversão, observa-se um aumento inicial do pH, seguido por uma diminuição do mesmo até atingir um patamar, a partir de 200 s de conversão, cujo valor é ligeiramente superior ao pH no seio do banho. O aumento dos valores de pH, relacionados ao consumo de H^+ na interface, promoveria a precipitação de produtos de molibdato na superfície do zinco, como já observado com banhos à base de cromato [8]. As variações de E_{oc} , registradas simultaneamente às medidas de pH interfacial, mostram

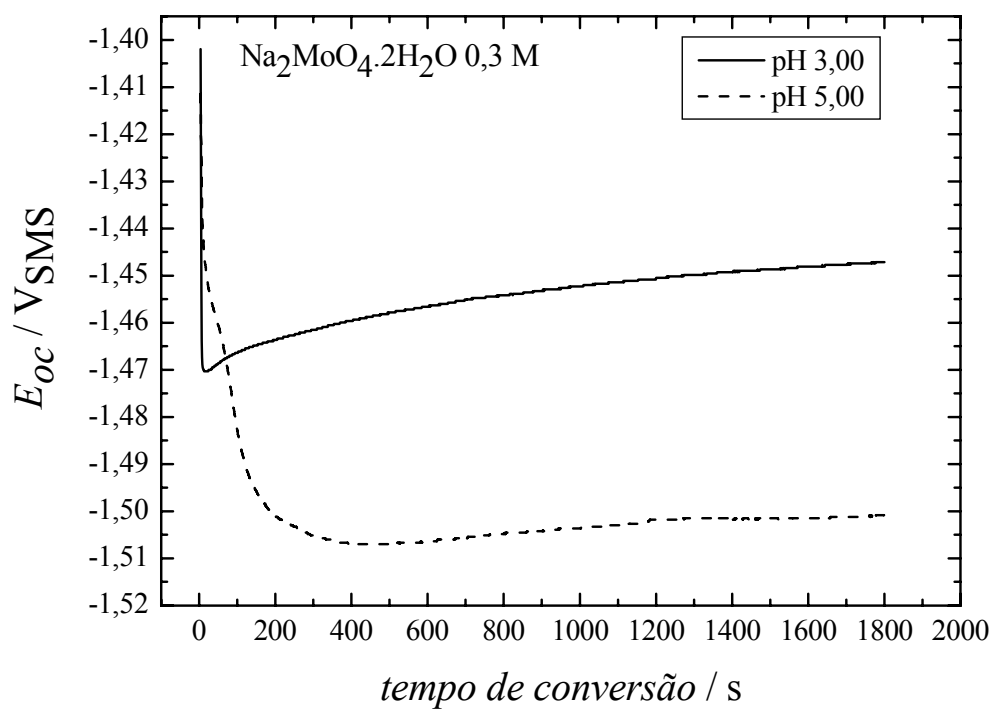
uma brusca queda dos valores de potencial nos instantes iniciais até atingir um patamar de estabilização, a partir de 300 s de conversão.

O aumento inicial dos valores de pH e diminuição dos valores de potencial estariam associados à dissolução de algum óxido superficial no eletrodepósito de zinco em paralelo com a dissolução do próprio zinco, como observado de forma similar pelos resultados de cronopotenciometria.

Os resultados de pH interfacial (Fig. 28 (a)) sugerem que as camadas de molibdato estariam completamente formadas a partir de aproximadamente 200 s de conversão, quando os valores de pH atingem um patamar, resultados estes que complementam as observações feitas sobre as análises de XPS, apresentadas anteriormente. Portanto, a partir de 2 min de conversão a camada já estaria formada, podendo, a partir deste tempo, ainda estar em fase de crescimento.



(a)



(b)

FIGURA 28 - Evolução do $pH_{interfacial}$ (a) e do E_{oc} (b) do zinco eletrodepositado sobre uma malha de platina em função do tempo de conversão em $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00.

4.4 Microbalança eletroquímica a cristal de quartzo

A Fig. 29 apresenta a variação de frequência do quartzo durante eletrodeposição de zinco sobre o depósito de ouro ($0,2 \text{ cm}^2$). Utilizando a sensibilidade da microbalança utilizada ($1,05 \text{ ng/Hz}$ para uma superfície de $0,2 \text{ cm}^2$), calculou-se então que a massa de zinco eletrodepositada foi de $162,3 \text{ }\mu\text{g}$.

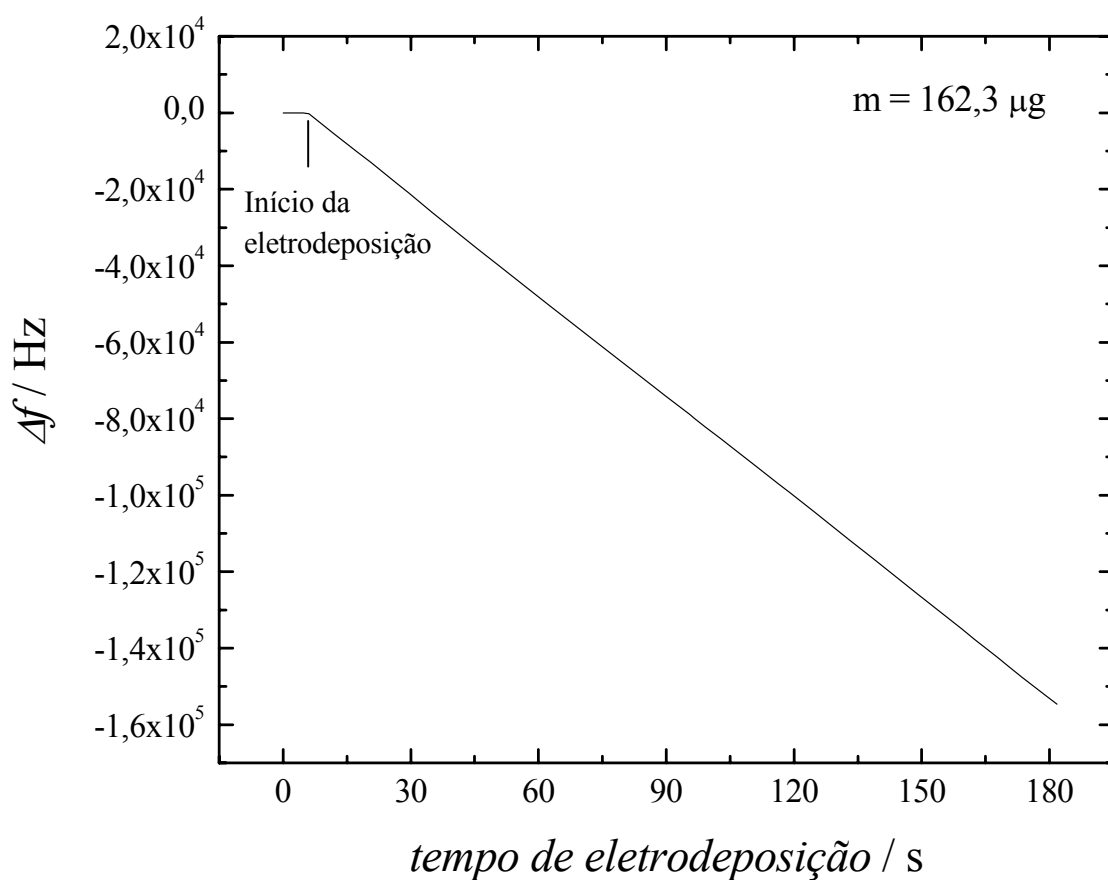


FIGURA 29 - Variação de frequência do quartzo durante eletrodeposição de zinco sobre o depósito de ouro ($0,2 \text{ cm}^2$).

A Fig. 30 apresenta os resultados das medidas de MECQ durante a conversão do zinco em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0,3 \text{ M}$ com pH 3,00 e 5,00. Em ambos os pH, a brusca diminuição inicial dos valores de frequência seria devido à imersão do quartzo no

banho, que inicialmente estava no ar e, portanto, não deve ser interpretada como uma variação de frequência associada à variação de massa do zinco [55,56]. Além disso, observam-se três regiões características: a primeira, caracterizada por um leve aumento dos valores de frequência, que poderia ser atribuída à dissolução de algum óxido superficial no eletrodepósito de zinco em paralelo com a dissolução do próprio zinco. Já a segunda, caracterizada pela diminuição dos valores de frequência, que poderia ser atribuída à formação ou deposição das camadas e, simultaneamente, à dissolução do zinco. Enquanto a terceira, caracterizada pelo aumento contínuo dos valores de frequência, até o final do ensaio, poderia ser atribuída à dissolução do zinco através das camadas formadas. Tais resultados confirmam as observações apresentadas na seção anterior, sugerindo a completa formação das camadas para tempos de conversão a partir de aproximadamente 200 s.

Nas medidas de MECQ, as variações de frequência correspondem a uma variação global para os processos que ocorrem simultaneamente (formação da camada e dissolução do zinco) não sendo possível separar as variações associadas a cada um desses processos. Conseqüentemente, não é possível separar as variações de massa associadas a cada um deles. Por este motivo, a Lei de Sauerbrey não foi empregada para a obtenção das variações de massa e os resultados aqui apresentados mostram as variações de frequência durante os ensaios.

A Fig. 31 apresenta os resultados das medidas de MECQ durante a conversão do zinco em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 e 5,00, utilizando uma microcélula. Diferentemente das medidas com microbalança tradicional, neste caso não foram observadas variações de frequência associadas à transição entre a água e o banho de conversão. Neste caso, a água funcionou como linha de base.

O comportamento das curvas (a partir do contato do banho com o quartzo) foi semelhante ao perfil observado para as medidas com microbalança tradicional, incluindo as variações de frequência registradas durante o processo de conversão e sendo observadas as três regiões características descritas acima. Deste modo, a utilização da microcélula permitiu resolver o problema observado durante a transição entre o ar e o banho de conversão e melhor visualizar os instantes iniciais do processo de conversão.

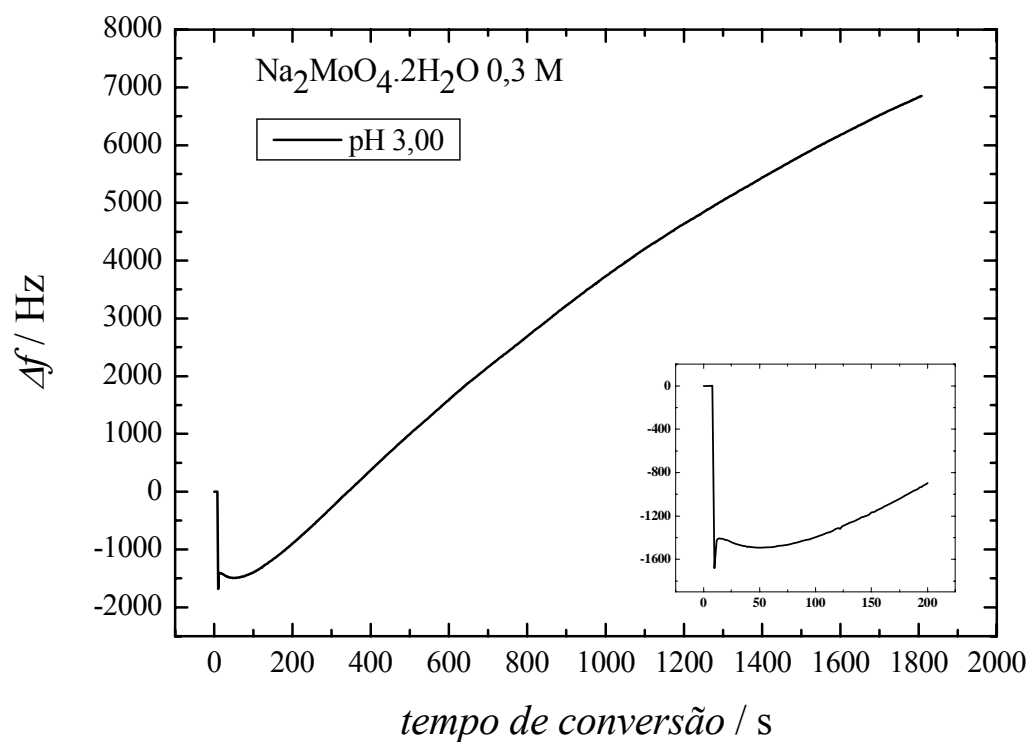
A variação de frequência observada durante a deposição das camadas foi maior para o banho com pH 3,00, indicando que a camada obtida neste pH é mais espessa e a cinética é mais rápida do que no banho com pH 5,00.

A correta interpretação dos resultados de MECQ depende da verificação das suposições feitas para o comportamento da camada depositada, basicamente a de que a camada se comporta de maneira rígida e não apresenta mudanças viscoelásticas. Tal importância se deve basicamente ao fato da utilização da Lei de Sauerbrey. É conhecido que as variações de frequência de ressonância são provocadas por diversos fatores, além da variação de massa. Os mais importantes são: variações de viscoelasticidade ou de tensão mecânica. A frequência de ressonância medida pela microbalança não permite separar facilmente a contribuição da massa da contribuição viscoelástica, no caso de camadas de conversão de cromato, como mostrou o trabalho desenvolvido por Magalhães [8], onde tais camadas possuíam características viscoelásticas próximas de um gel, segundo medidas de admitância eletroacústica. As camadas de cromatização, formadas sobre o depósito de zinco, aparentaram não ter uma estrutura rígida e podendo apresentar alterações viscoelásticas durante o processo de sua formação, implicando no limite de validade da Lei de Sauerbrey.

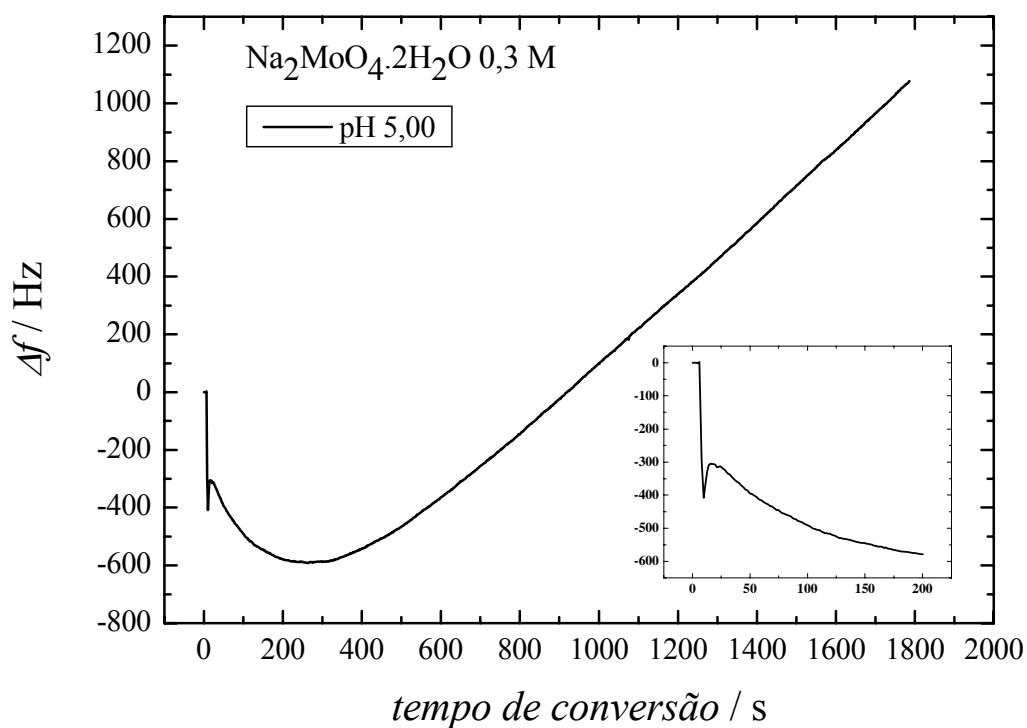
Assumindo-se que as camadas de molibdato também teriam características viscoelásticas próximas de um gel, a utilização de medidas de admitância eletroacústica do cristal de quartzo em torno da frequência fundamental de ressonância [67] seria uma maneira de se obter maiores informações sobre as características viscoelásticas destas camadas.

A observação do eletrodepósito de zinco antes dos ensaios de MECQ, utilizando uma microcélula (Fig. 32 (a)), mostra um depósito homogêneo e com estrutura hexagonal plana, típica dos eletrodepósitos de zinco [8]. Após os ensaios de MECQ, observa-se que o processo de conversão altera a morfologia original do eletrodepósito de zinco, pela formação de camadas muito finas sobre o mesmo e cuja morfologia depende do pH do banho. A camada obtida em banho de molibdato com pH 3,00 apresenta microfissuras (Fig. 32 (b)), enquanto que a obtida em banho de molibdato com pH 5,00 apresenta um aspecto um pouco mais poroso (Fig. 32 (c)). A observação do eletrodepósito de zinco após os ensaios de MECQ comprova que tais camadas são realmente formadas e permanecem sobre o substrato, mesmo havendo a dissolução do zinco através das mesmas. É importante ressaltar que estas amostras são analisadas *ex-situ*, sendo que tais microfissuras poderiam ser resultantes do procedimento de secagem ou do vácuo do MEV, como já mencionado (seção 4.2).

Os resultados de EDS (Fig. 33) para as mesmas amostras da Fig. 32 indicaram a presença de Mo e P, como já visto anteriormente na seção 4.2.

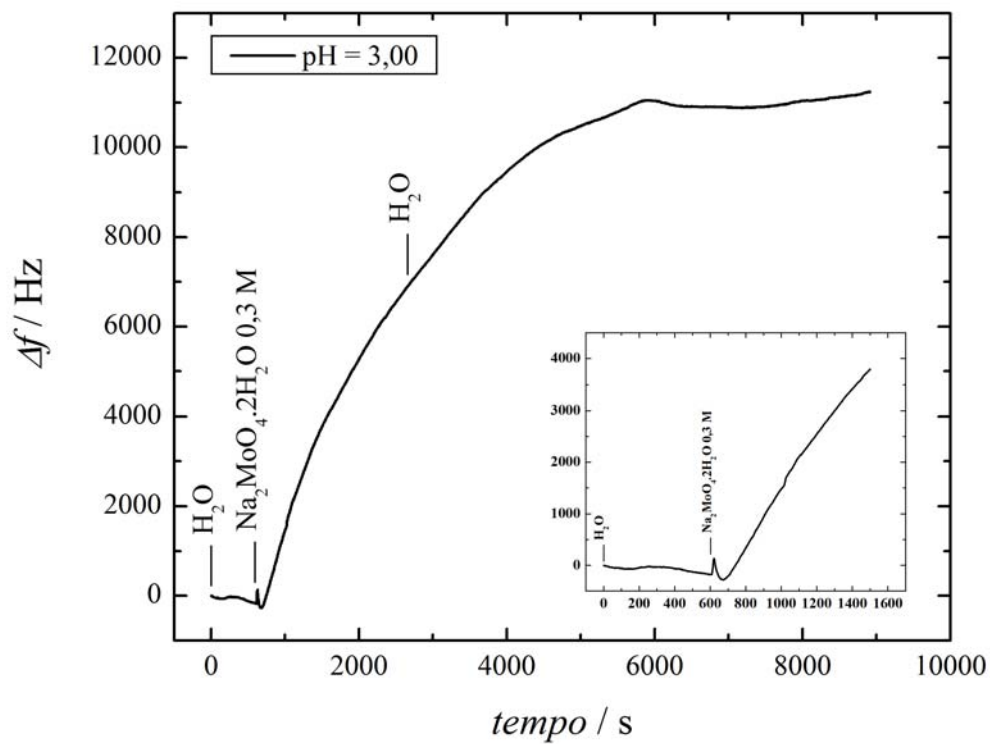


(a)

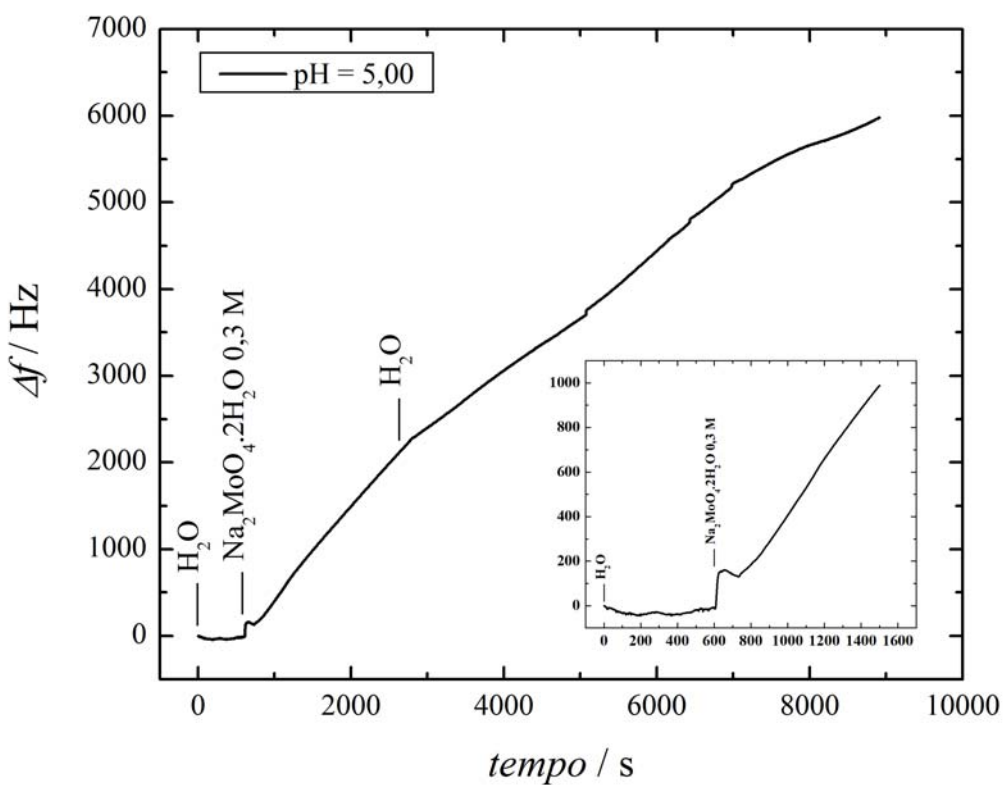


(b)

FIGURA 30 - Variação de frequência do quartzo durante a conversão do zinco em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b).

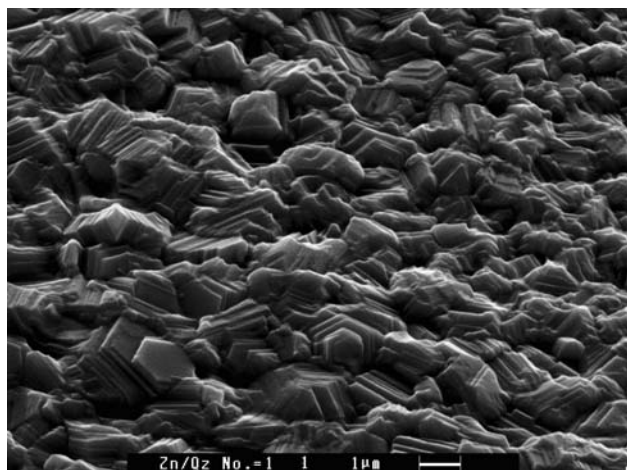


(a)

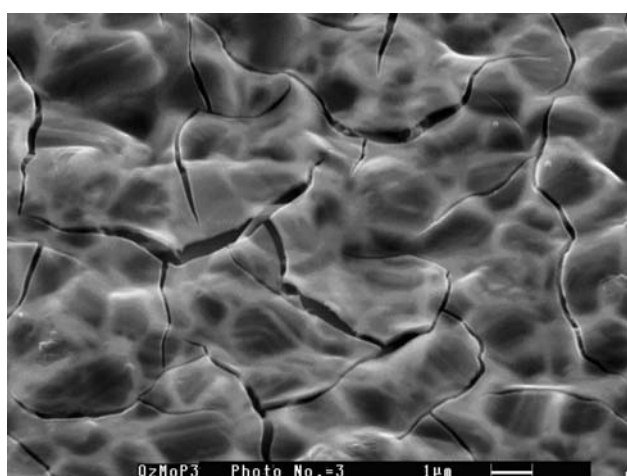


(b)

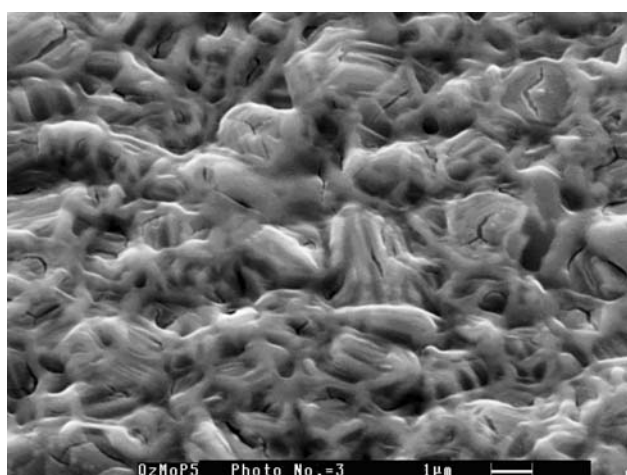
FIGURA 31 - Variação de frequência do quartzo durante a conversão do zinco em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b), utilizando uma microcélula.



(a)

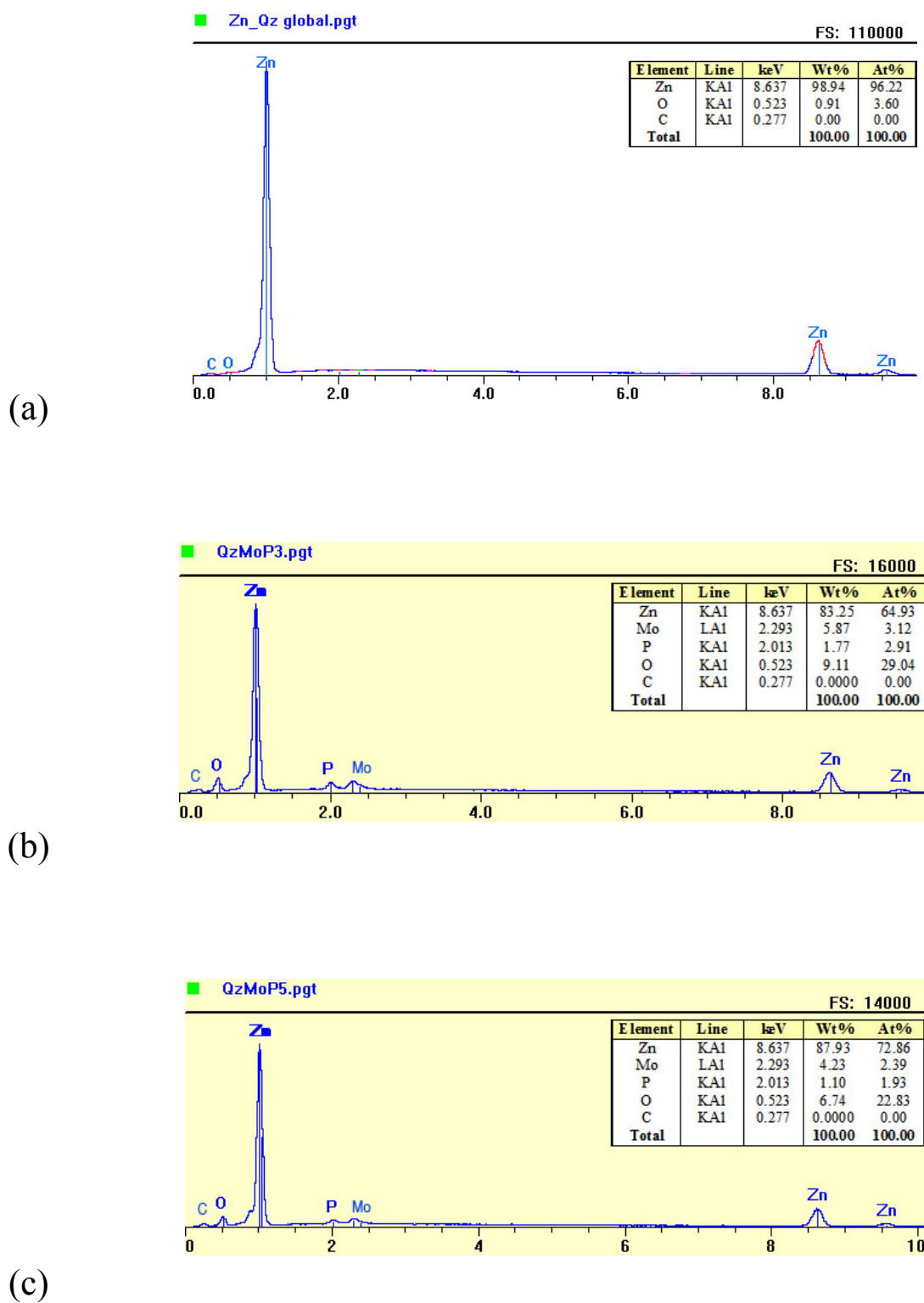


(b)



(c)

FIGURA 32 - Micrografias do eletrodeposição de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e pH 5,00 (c). (MECQ utilizando uma microcélula).



Energia / k eV

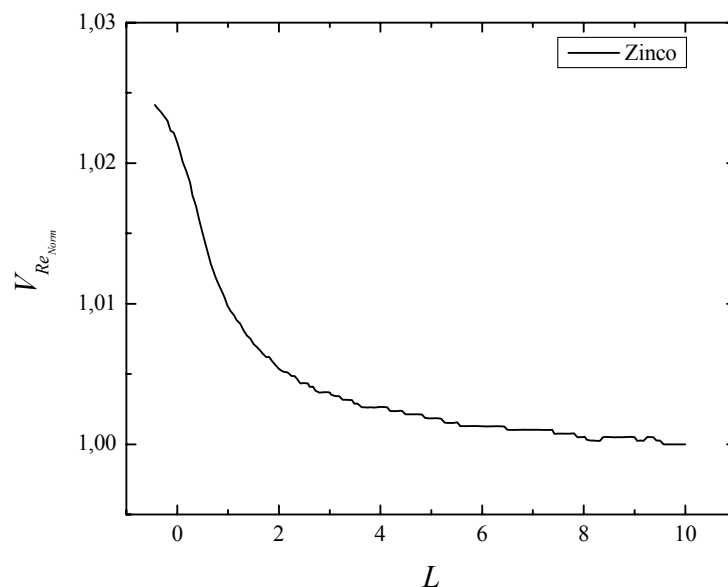
FIGURA 33 - Espectros de EDS do eletrodepósito de zinco antes (a) e após conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00 (b) e 5,00 (c). (MECQ utilizando uma microcélula).

4.5 Microscopia eletroquímica de varredura

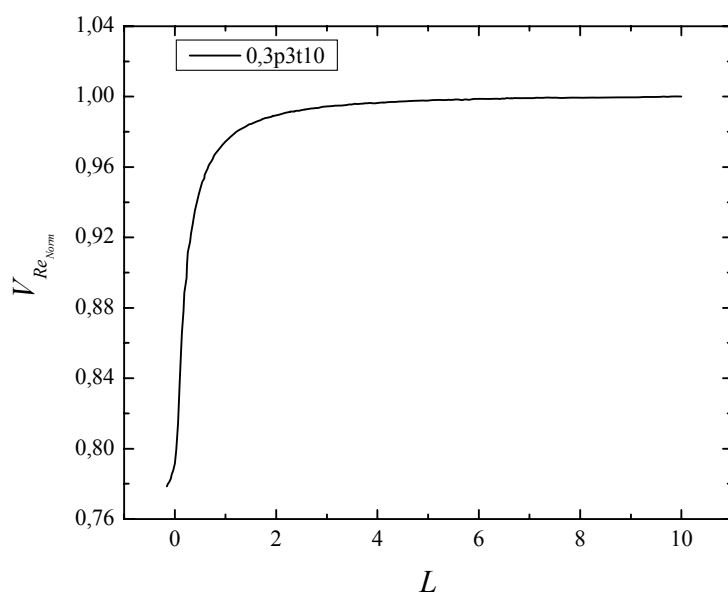
A Fig. 34 apresenta as curvas de aproximação sobre o eletrodo de zinco e sobre o eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm. A solução utilizada nestes ensaios foi Na_2SO_4 0,01 M. Para o eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, a curva de aproximação foi semelhante à obtida para o eletrodo de zinco convertido em banho de molibdato com pH 3,00. Para o eletrodo de zinco (Fig. 34 (a)) o aumento dos valores de V_{Re} indica que a superfície possui características de um condutor, o que já era esperado. Já para o eletrodo de zinco convertido em banho de molibdato em ambos os pH, a diminuição dos valores de V_{Re} indica que a superfície possui características de um isolante, o que também já se esperava, uma vez que essa também é uma das funções das camadas de conversão, funcionar como uma barreira protegendo assim o substrato.

A Fig. 35 apresenta as imagens SECM do eletrodo de zinco em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M. Pode-se observar que os valores de V_{Re} são superiores a 1, para os tempos de imersão de 1 h e 2 h 30 min, indicando a característica condutora da superfície do eletrodo de zinco. Para o tempo de imersão de 4 h, parte da superfície apresenta valores de V_{Re} inferiores a 1 e para 5 h 30 min toda a superfície também apresenta tais valores. Isto indica que a superfície passou a apresentar características isolantes. Acredita-se que isso seja devido à formação de produtos de corrosão sobre o eletrodo. Produtos estes com características isolantes.

A Fig. 36 apresenta as imagens SECM do eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M. Pode-se observar que a superfície analisada é relativamente homogênea, em termos de reatividade, permanecendo assim para todos os tempos de imersão. Além disso, os valores de V_{Re} são inferiores a 1, para todos os tempos de imersão, confirmando as características isolantes da superfície do eletrodo de zinco convertido em banho de molibdato com pH 3,00.



(a)



(b)

FIGURA 34 - Curva de aproximação sobre o eletrodo de zinco (a) e sobre o eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm (b), em Na_2SO_4 0,01 M. $v_z = 2 \mu\text{m s}^{-1}$. ($L = d/a$ e $V_{Re_Norm} = V_{Re}/V_{Re_\infty}$).

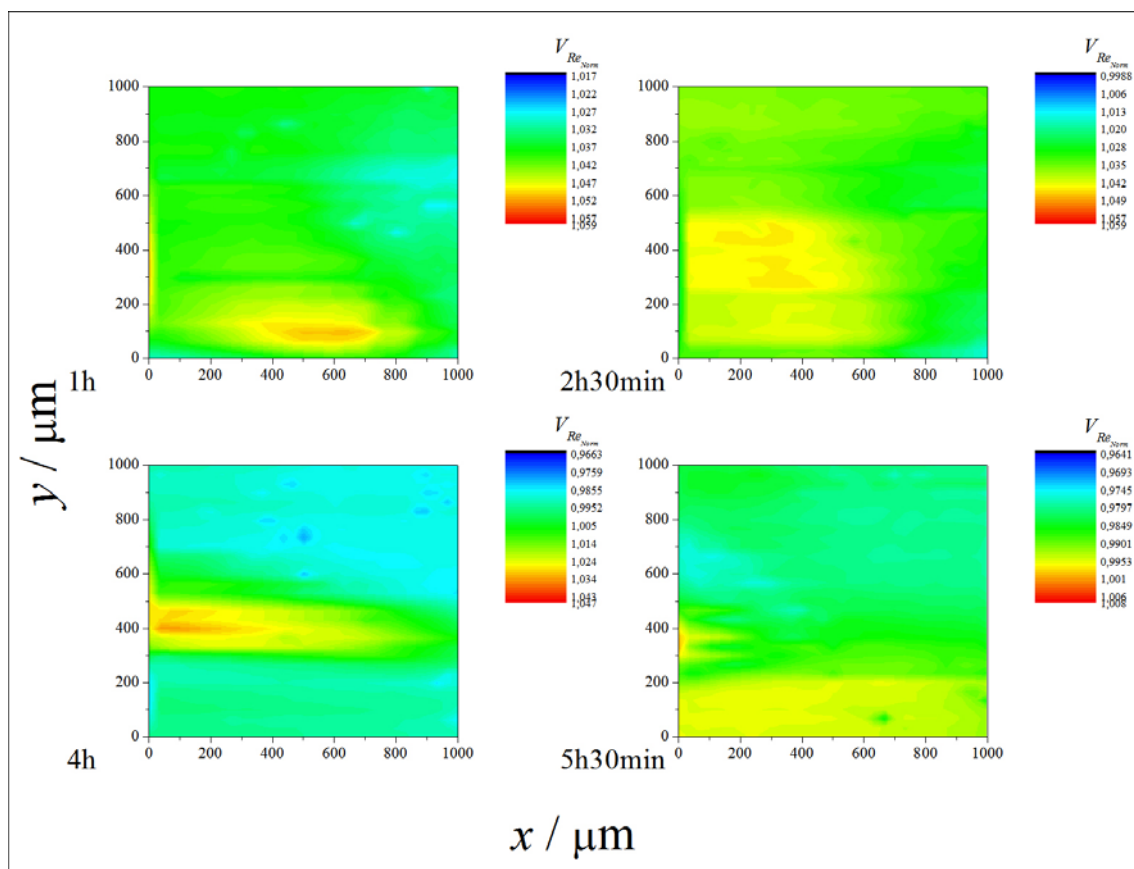


FIGURA 35 - Imagens SECM do eletrodo de zinco em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M: (a) 1 h, (b) 2 h 30 min, (c) 4 h e (d) 5 h 30 min.

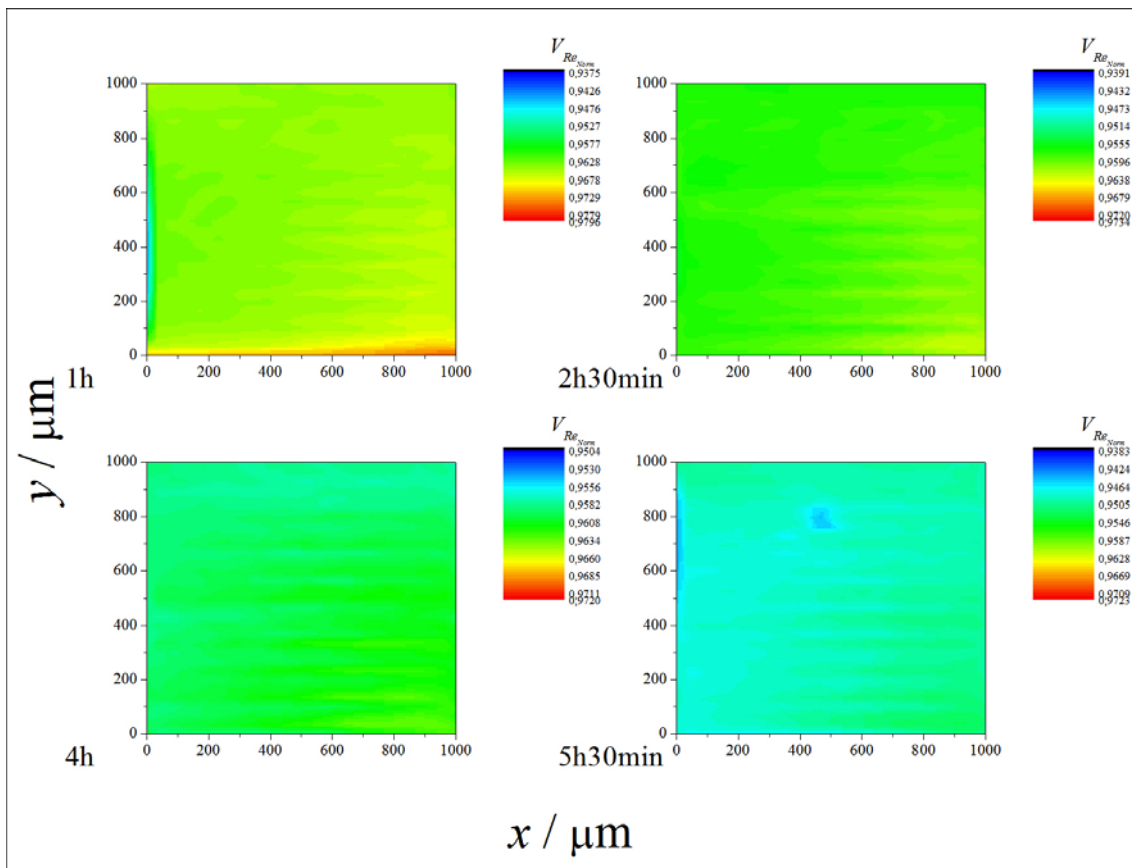


FIGURA 36 - Imagens SECM do eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 3,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M: (a) 1 h, (b) 2 h 30 min, (c) 4 h e (d) 5 h 30 min.

A Fig. 37 apresenta as imagens SECM do eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M. Como observado para a camada obtida em pH 3,00, os valores de V_{Re} são inferiores a 1, também indicando as características isolantes da superfície do eletrodo de zinco convertido em banho de molibdato com pH 5,00. Entretanto, tais valores são ligeiramente superiores àqueles observados para a camada obtida em pH 3,00, indicando que a camada obtida em pH 5,00 apresenta uma reatividade ligeiramente superior à obtida em pH 3,00. Tal comportamento já era esperado, tendo em vista que a camada obtida em pH 5,00 é menos eficiente contra a corrosão do zinco do que a obtida em pH 3,00 [8]. Com o aumento do tempo de imersão a superfície passa a ser relativamente mais homogênea, em termos de reatividade.

Observando-se os valores de V_{Re} para as superfícies analisadas pode-se considerar que a reatividade da superfície aumenta na seguinte ordem: camada obtida em pH 3,00 < camada obtida em pH 5,00 < eletrodo de zinco.

A Fig. 38 apresenta as imagens SECM do eletrodepósito de zinco durante conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b). Pode-se observar que as superfícies analisadas evoluem, em termos de reatividade, com o tempo de conversão até atingir uma superfície relativamente mais homogênea. Tal comportamento já era esperado, tendo em vista que tais medidas foram feitas durante o processo de conversão e isso significaria que as superfícies estariam em fase de evolução durante tal processo. Ao final das medidas as superfícies parecem atingir uma reatividade relativamente mais homogênea.

O mapeamento da reatividade do eletrodepósito de zinco durante conversão em banho de molibdato em ambos os pH sugere que as fissuras detectadas por MEV não podem ser interpretadas como defeitos nas camadas. Com efeito, tal morfologia não pôde ser reproduzida por SECM, ou seja, as fissuras não se apresentam como áreas mais reativas nas amostras. Estes resultados indicam que as fissuras detectadas por MEV ou não estão presentes na estrutura original das camadas, nos banhos de conversão, ou não são pontos preferenciais de ataque.

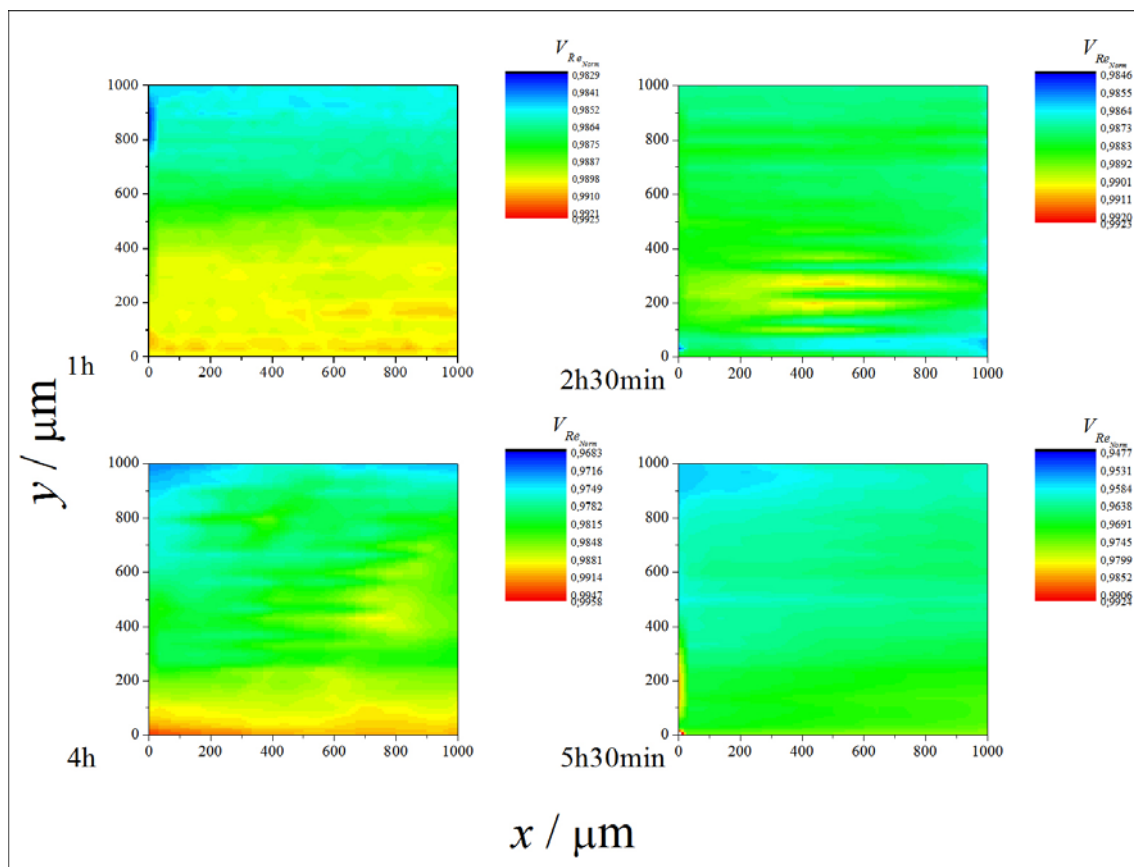


FIGURA 37 - Imagens SECM do eletrodo de zinco convertido em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3 M com pH 5,00, durante 10 min e com velocidade de rotação de 0 rpm, em função do tempo de imersão em Na_2SO_4 0,01 M: (a) 1 h, (b) 2 h 30 min, (c) 4 h e (d) 5 h 30 min.

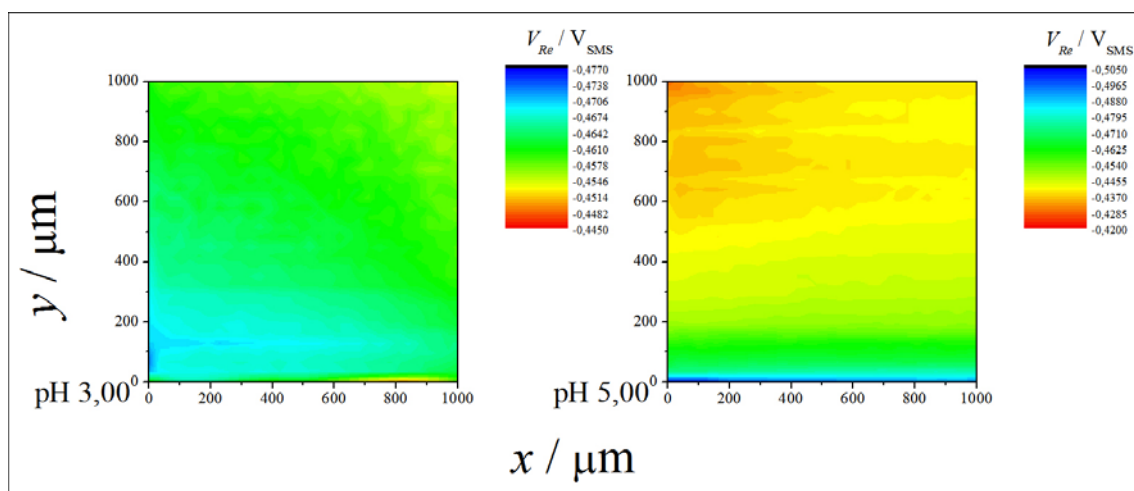
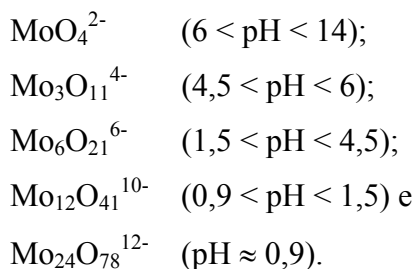


FIGURA 38 - Imagens SECM do eletrodepósito de zinco durante conversão em $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,3M com pH 3,00 (a) e 5,00 (b).

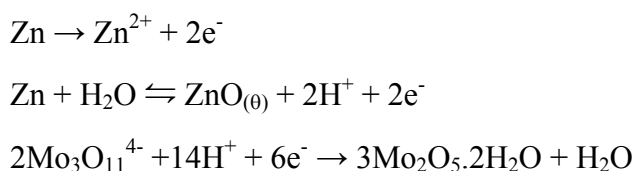
4.6 Mecanismo de conversão do zinco em presença de molibdato

Como mencionado na seção 2.2.1, em meio ácido o molibdato é encontrado na forma polimérica. De acordo com Pourbaix [28], os íons molibdato são compostos pelas seguintes estruturas, em função do pH da solução:

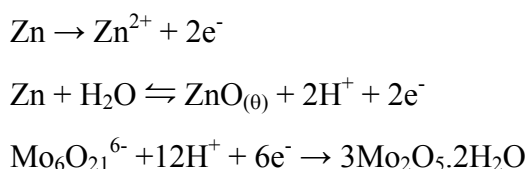


O mecanismo proposto a seguir para a conversão do zinco em banhos de molibdato com pH 3,00 e 5,00 leva em conta os resultados obtidos experimentalmente, bem como as espécies de molibdato presentes no banho em função de seu pH. De acordo com os resultados de XPS, o molibdênio presente nas camadas apresentou um estado de oxidação (V). Assim, com tal estado de oxidação, a espécie $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ poderia ser formada [28].

Logo, em pH 5,00, o mecanismo de conversão do zinco em presença de molibdato seria:



Em pH 3,00, o mecanismo de conversão do zinco em presença de molibdato seria:



Para ambos os pH, a primeira reação corresponde à dissolução do zinco. A segunda reação reversível corresponde à formação do óxido de zinco como uma espécie insolúvel adsorvida, a qual recobre a superfície do zinco numa taxa igual a θ . A

existência de ZnO foi primeiramente verificada por MINOUFLET-LAURENT [27] durante conversão de zinco em banho de cromato. Posteriormente, MAGALHÃES [8] confirmou a presença de ZnO quando propôs um mecanismo para um processo de cromatização utilizado industrialmente. A terceira equação corresponde à formação da camada de molibdato. O composto formado é produto da redução das espécies de molibdato e do consumo de prótons H^+ na interface do zinco. Ainda de acordo com Pourbaix [28], as espécies de Mo (V) podem ser duas, a saber: Mo_2O_5 , com coloração roxo-preto, e $Mo_2O_5 \cdot xH_2O$, com coloração marrom claro. Além disso, há também a espécie Mo_3O_8 , com estado de oxidação (5,33), coloração azul escuro e alta solubilidade em água. Visualmente era possível observar uma coloração levemente marrom na superfície do eletrodo de zinco após conversão em banho de molibdato em ambos os pH. Por esse motivo, escolheu-se o $Mo_2O_5 \cdot xH_2O$ como principal produto de conversão.

Embora as análises de EDS e de XPS tenham indicado a presença de fósforo nas camadas, o mesmo não está presente no mecanismo proposto acima, pois o seu papel na formação das camadas de molibdato ainda não está bem claro, sendo ainda necessário mais estudos neste sentido.

Vale salientar que embora tal mecanismo seja bastante simplificado, levando à formação da mesma espécie de molibdato nas camadas obtidas em pH 3,00 e 5,00, os resultados experimentais mostraram significantes diferenças no seu comportamento, possivelmente devido ao papel do fósforo na formação destas camadas. Papel este que ainda precisa ser melhor investigado, já que existe a possibilidade de uma fosfatização ocorrer simultaneamente à formação das camadas de molibdato.

Uma complementação desse mecanismo poderia ser feita, no que concerne à estabilização do crescimento da camada de conversão. Essa complementação é importante, pois segundo as reações propostas acima, a conversão em banho de molibdato com pH 5,00 implicaria num aumento do pH interfacial mais significativo (consumo de $14H^+$) do que a conversão em banho de molibdato com pH 3,00 (consumo de $12H^+$). Além disso, para a validação desse mecanismo seria necessária a simulação dos diagramas de EIE, o que se pretende fazer como continuidade do presente trabalho, bem como uma melhor investigação do papel do fósforo na formação de tais camadas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir das técnicas eletroquímicas aplicadas para o estudo da conversão do zinco em banhos de molibdato pode-se concluir que:

Pelas medidas de cronopotenciometria, verifica-se a influência da variação da velocidade de rotação do eletrodo no processo depende do pH, alterando os valores de potencial de estabilização. Com efeito, o aumento da velocidade de rotação leva a uma diminuição dos valores de potencial de estabilização para o banho com pH 3,00 e a um aumento dos valores de potencial de estabilização para o banho com pH 5,00. Em pH 3,00, uma hipótese para justificar essa variação dos valores de potencial seria algum efeito mecânico da velocidade de rotação sobre a camada de conversão. Já para o banho com pH 5,00 o efeito mecânico da velocidade de rotação não seria notado. Em consequência, o que se observa é o aumento do potencial com o aumento da velocidade de rotação, devido a maior facilidade de conversão.

Como mostraram as medidas de EIE, em ambos os pH observam-se dois arcos capacitivos. O primeiro arco capacitivo, na faixa de altas frequências, pode ser atribuído à resistência de transferência de carga em paralelo com a capacitância da dupla camada elétrica. Enquanto o segundo arco capacitivo, na faixa de médias e baixas frequências, pode ser relacionado a um processo de difusão. Fazendo uma analogia com o mecanismo de cromatização, essa difusão ocorre na camada de difusão de Nernst e na camada de conversão [8].

Para o banho com pH 3,00, com o aumento do tempo de conversão, não se observam mudanças significativas nos diagramas de impedância, entretanto os arcos capacitivos ficam mais bem separados. Pode-se dizer que a espessura da camada não varia com o aumento do tempo de conversão. Já com o aumento da velocidade de rotação, o arco na faixa de altas frequências permanece inalterado e o tamanho do arco capacitivo associado à difusão tende a diminuir, sugerindo que a camada fica menos espessa. Pode-se também considerar que tal difusão ocorreria através de uma camada porosa, e com o aumento da velocidade de rotação a coalescência de seus poros (compactação) seria dificultada, ou ainda uma difusão por um filme ou camada do tipo gel, cuja reticulação também seria dificultada pelo aumento da velocidade de rotação. O substrato de zinco ficaria mais exposto com o aumento da velocidade de rotação, o que resultaria em menores potenciais.

Para o banho com pH 5,00, com o aumento do tempo de conversão, somente o arco na faixa de altas frequências permanece inalterado e o tamanho do arco capacitivo associado à difusão tende a aumentar, sugerindo que a camada fica mais espessa. Já com o aumento da velocidade de rotação, não se observam mudanças significativas nos diagramas de impedância, sugerindo que a espessura da camada não varia.

Tais observações confirmam os resultados de cronopotenciometria e sugerem que o aumento da velocidade de rotação dificultaria a compactação da camada, em pH 3,00, e facilitaria o processo de conversão, em pH 5,00.

Pela caracterização superficial das camadas, em ambos os pH, observa-se que elas apresentam uma morfologia fissurada. O efeito do tempo de conversão na morfologia do eletrodo torna-se mais evidente quando se aumenta a velocidade de rotação. O aumento do tempo de conversão leva a um aumento em quantidade e em tamanho das fissuras. Para o banho com pH 5,00 o efeito do tempo de conversão na morfologia do eletrodo torna-se mais evidente para velocidades de rotação superiores a 250 rpm. É importante ressaltar que como as amostras foram analisadas *ex-situ*, tais fissuras poderiam ser resultantes do procedimento de secagem ou do vácuo do MEV.

Os resultados de EDS indicaram a presença de Mo e P nas camadas analisadas. Os resultados de XPS indicaram a presença de Mo (V) e P (V) e que a partir de 2 min de conversão a camada já estaria formada, podendo, a partir deste tempo, ainda estar em fase de crescimento. Acredita-se que o fósforo estaria presente nas camadas na forma de fosfato de zinco ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

As medidas de pH interfacial sugerem que as camadas de molibdato estariam completamente formadas a partir de aproximadamente 200 s de conversão, quando os valores de pH atingem um patamar, resultados estes que complementam as observações feitas sobre as análises de XPS. O aumento dos valores de pH, relacionados ao consumo de H^+ na interface, promoveria a precipitação de produtos de molibdato na superfície do zinco, como já observado com banhos à base de cromato [8].

Pelas medidas de MECQ, observam-se três regiões características: a primeira, caracterizada por um leve aumento dos valores de frequência, que poderia ser atribuída à dissolução de algum óxido superficial no eletrodepósito de zinco em paralelo com a dissolução do próprio zinco. Já a segunda, caracterizada pela diminuição dos valores de frequência, que poderia ser atribuída à formação ou deposição das camadas e, simultaneamente, à dissolução do zinco. Enquanto a terceira, caracterizada pelo aumento contínuo dos valores de frequência, até o final do ensaio, poderia ser atribuída

à dissolução do zinco através das camadas formadas. Tais resultados confirmam as observações sobre os resultados de pH interfacial, sugerindo a completa formação das camadas para tempos de conversão a partir de aproximadamente 200 s.

A utilização da microcélula permitiu resolver o problema observado durante a transição entre o ar e o banho de conversão e melhor visualizar os instantes iniciais do processo de conversão.

A variação de frequência observada durante a deposição das camadas foi maior para o banho com pH 3,00, indicando que a camada obtida neste pH é mais espessa e a cinética é mais rápida do que no banho com pH 5,00.

Como mostraram as medidas de SECM, a reatividade da superfície aumenta na seguinte ordem: camada obtida em pH 3,00 < camada obtida em pH 5,00 < eletrodo de zinco. Durante o processo de conversão, pode-se observar que as superfícies analisadas evoluem, em termos de reatividade, com o tempo de conversão até atingir uma superfície relativamente mais homogênea. Essa homogeneidade sugere que as fissuras detectadas por MEV não podem ser interpretadas como defeitos nas camadas. Estes resultados indicam que as fissuras detectadas por MEV ou não estão presentes na estrutura original das camadas, nos banhos de conversão, ou não são pontos preferenciais de ataque.

No estudo da conversão do zinco em banhos de molibdato com pH 3,00 e 5,00, um mecanismo para a conversão foi proposto. Vale salientar que embora tal mecanismo seja bastante simplificado, levando à formação da mesma espécie de molibdato nas camadas obtidas em pH 3,00 e 5,00, os resultados experimentais mostraram significantes diferenças no seu comportamento, possivelmente devido ao papel do fósforo na formação destas camadas. Uma complementação desse mecanismo poderia ser feita, no que concerne à estabilização do crescimento da camada de conversão. Além disso, para a validação do mesmo seria necessária a simulação dos diagramas de EIE, o que se pretende fazer como continuidade do presente trabalho, bem como uma melhor investigação do papel do fósforo na formação de tais camadas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [2] GIGANDET, M. P. **Conversion chromique noire sur dépôts électrolytiques de zinc pur et zinc alliés: caractérisation, formation et comportement de la couche par analyse statistique**. Thèse de D. Sc., UFR des Science et Techniques, Université de Franche-Comté, Besançon, France, 1995.
- [3] GABE, D. R.; GOULD, S. E. "Black molybdate conversion coatings". **Surface and Coating Technology**, v. 35, pp. 79-91, 1988.
- [4] GIGANDET, M. P.; FAUCHEU, J.; TACHEZ, M. "Formation of black chromate conversion coatings on pure and zinc alloy electrolytic deposits: role of the main constituents". **Surface and Coatings Technology**, v. 89, n. 3, pp. 285-291, mar. 1997.
- [5] MAGALHÃES, A. A. O. **Aplicação de técnicas eletroquímicas no estudo dos revestimentos de cromatização em aço galvanizado**. Tese de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1998.
- [6] ALMEIDA, E.; DIAMANTINO, T. C.; FIGUEIREDO, M. O. et al. "Oxidising alternative species to chromium VI in zinc galvanised steel surface treatment. Part 1 - A morphological and chemical study". **Surface and Coatings Technology**, v. 106, n. 1, pp. 8-17, jul. 1998.
- [7] ALMEIDA, E.; FEDRIZZI, L.; DIAMANTINIO, T. C. "Oxidising alternative species to chromium VI in zinc-galvanised steel surface treatment. Part 2 - An electrochemical study". **Surface and Coatings Technology**, v. 105, n. 1/2, pp. 97-101, jun. 1998.

- [8] MAGALHÃES, A. A. O. **Estudo de revestimento de conversão química sobre superfícies zincadas – Mecanismo de formação dos filmes de cromatização e avaliação de alternativas à base de molibdato**. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- [9] CAMPESTRINI, P.; VAN WESTING, E. P. M.; HOVESTAD, A. et al. “Investigation of the chromate conversion coating on Alclad 2024 aluminium alloy: effect of the pH of the chromate bath”. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 7, pp. 1097-1113, jan. 2002.
- [10] FEDRIZZI, L.; BIANCHI, A.; DEFLORIAN, F. et al. “Effect of chemical cleaning on the corrosion behaviour of painted aluminium alloys”. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 13/14, pp. 2159-2168, maio 2002.
- [11] ZHAO, J.; FRANKEL, G.; McCREERY, R. L. “Corrosion protection of untreated AA-2024-T3 in chloride solution by a chromate conversion coating monitored with Raman spectroscopy”. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, pp. 2258-2264, jul. 1998.
- [12] LI, Y.; WANG, H.; HOU, B. et al. “Chromate passivation of hot dipped Zn25Al alloy coatings”. **British Corrosion Journal**, v. 36, n. 1, pp. 56-58, 2001.
- [13] RAMANAUSKAS, R.; GUDAVIČIŪTE, L.; DIAZ-BALLOTE, L. et al. “Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits”. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, n. 2, pp. 109-115, maio 2001.
- [14] ROCCO, A. M.; NOGUEIRA, T. C. M.; SIMÃO, R. A. et al. “Evaluation of chromate passivation and chromate conversion coating on 55 % Al-Zn coated steel”. **Surface and Coatings Technology**, v. 179, n. 2/3, pp. 135-144, 2004.
- [15] EMSLEY, J. **The elements**. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1998.
- [16] FERREIRA, A. D. Q. “O impacto do cromo nos sistemas biológicos”. **Química Nova**, v. 25, n. 4, pp. 572-578, jul./ago. 2002.

- [17] INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans: chromium, nickel and welding**. Lyon, v. 49, pp. 49, 1990.
- [18] BRASIL. Resolução CONAMA n.º 20, de 18 de junho de 1986. Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 jul. 1986. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res8/res2086> >. Acesso em: 5 set. 2002.
- [19] BRASIL. Lei n.º 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 13 fev. 1998 (Retificada em 17 fev. 1998). Disponível em: < <http://www.planalto.gov.br/ccivil03/Leis/L9605> >. Acesso em: 5 set. 2002.
- [20] VAN DE LEEST, R. E.; KRIJL, G. “A tungstate conversion coating on tin”. **Thin Solid Films**, v. 72, n. 2, pp. 237-246, out. 1980.
- [21] TREACY, G. M.; WILCOX, G. D.; RICHARDSON, M. O. W. “Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments”. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 5, pp. 647-654, 1999.
- [22] WILLIAMS, L. F. G. “Chromate conversion coatings”. **Surface Technology**, v. 4, pp. 355-366, 1976.
- [23] PANOSSIAN, Z. “Pós-tratamento do revestimento de zinco: Parte I”. **Tratamento de Superfície**, n. 83, pp. 19-27, maio/jun. 1997.
- [24] PIRNÁT, A.; MÉSZÁROS, L.; MÉSZÁROS, G.; LENGYEL, B. “A measuring method and instrument for the evaluation of corrosion resistance of chromate layers”. **Corrosion Science**, v. 34, n. 7, pp. 1147-1155, 1993.

- [25] ZELLER III, R. L.; SAVINELL, R. F. "Interpretation of a.c. impedance of chromated electrogalvanized steel". **Corrosion Science**, v. 26, n. 5, pp. 389-399, 1986.
- [26] MARIKKANNU, C.; SUDARAM, V.; VENKATARAMAN, B.; BALAKRISHNAN, K. "Effect of anions of the formation of chromate film on zinc". In: **10th ICMC**, v. 1, pp. 1333-1342, 1987.
- [27] MINOUFLET-LAURENT, F. **Étude de la croissance de films formés par attaque oxydante d'un metal - Application à la passivation du fer à la chromatisation du zinc**. Thèse de D. Sc., Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1997.
- [28] POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibra in aqueous solution**. Houston: National Association of Corrosion Engineer, v. 2, 1974.
- [29] COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 3rd ed. New York: Interscience Publishers, 1972.
- [30] BAES, D. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**, New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [31] KUROSAWA, K.; FUKUSHIMA, T. "Effects of pH an $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels". **Corrosion Science**, v. 29, n. 9, pp. 1103-1114, 1989.
- [32] WHARTON, J. A.; WILCOX, G. D.; BALDWIN, K. R. "Non-chromate conversion coating treatments for electrodeposited zinc-nickel alloys", **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 74, n. 6, pp. 210-213, nov. 1996.
- [33] MAGALHÃES, A. A. O.; MARGARIT, I. C. P.; MATTOS, O. R. "Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel". **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 24, pp. 4281-4287, jul. 1999.

- [34] VUKASOVICH, M. S.; FARR, J. P. G. "Molybdate in corrosion inhibition – A review". **Polyhedron**, v. 5, n. 1/2, pp. 551-559, 1986.
- [35] BENTLEY, A. J.; EARWAKER, L. G.; FARR, J. P. G. et al. "Molybdates in aqueous corrosion inhibition – III. Effects of molybdate in the anodic filming of steel". **Polyhedron**, v. 5, n. 1/2, pp. 547-550, 1986.
- [36] RUIJINI, G.; IVES, M. B. "The influence of addition of molybdate ions on pit growth in UNS S30100 stainless steel in chloride solution", **Corrosion**, v. 45, n. 7, pp. 572-574, jul. 1989.
- [37] SHAMS EL DIN, A. M.; WANG, L. "Mechanism of corrosion inhibition by sodium molybdate". **Desalination**, v. 107, pp. 29-43, 1996.
- [38] ILEVARE, G. O.; BURSTEIN, G. T. "The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions". **Corrosion Science**, v. 45, pp. 1545-1569, 2003.
- [39] ROBERTSON, W. D. "Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition". **Journal of the Electrochemical Society**, v. 98, n. 3, pp. 94-100, 1951.
- [40] MEZIANE, M.; KERMICHE, F.; FIAUD, C. "Effect of molybdate ions as corrosion inhibitors of iron in neutral aqueous solutions". **British Corrosion Journal**, v. 33, n. 4, pp. 302-308, 1998.
- [41] MOSHIER, W. C.; DAVIS, G. D. "Interaction of molybdate anions with the passive film on aluminum", **Corrosion**, v. 46, n. 1, pp. 43-50, 1990.
- [42] ZEIN EL ABEDIN, S. "Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminium in chloride solutions". **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, pp. 711-718, 2001.

- [43] SAKASHITA, M.; SATO, N. "The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions". **Corrosion Science**, v. 17, n. 6, 473-486, 1977.
- [44] DESLOUIS, C.; EPELBOIN, I.; GABRIELLI, C. et al. "Impédance électromécanique obtenue au courant limite de diffusion à partir d'une modulation sinusoïdale de la vitesse de rotation d'une electrode à disque tournant", **Journal of the Electrochemical Society**, v. 82, pp. 251, 1977.
- [45] MATTOS, O. R. **Sur une étude systematique des mecanismes de dissolution anodique de fer par analyse de l'impedance interfaciale. Extension aux alliages fer-chrome.** Thèse de Ph. D., Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, França, 1981.
- [46] BARCIA, O. E. **Efeito do sulfato e dos halogenetos na dissolução anódica do ferro: um estudo via impedância eletroquímica e eletro-hidrodinâmica.** Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1989.
- [47] DELIGIANNI, H.; ROMANKIW, L. T. "In situ surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode". **IBM Journal of Research and Development**, v. 37, n. 2, pp. 85-95, mar. 1993.
- [48] DESLOUIS, C.; FRATEUR, I.; MAURIN, G. et al. "Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell". **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 4, pp. 482-492, abr. 1997.
- [49] FABRI-MIRANDA, F. J.; BARCIA, O. E.; MATTOS, O. R. et al. "Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. 1. Experimental approach". **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 10, pp. 3441-3449, out. 1997.
- [50] DÍAZ, S. L.; MATTOS, O. R.; BARCIA, O. E. et al. "ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements". **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 25, pp. 4091-4100, set. 2002.

- [51] VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. “Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo”. **Química Nova**, v. 23, n. 5, pp. 664-679, 2000.
- [52] MATTHYS, R. J. **Crystal Oscillator Circuits**. New York: Wiley & Sons, 1983.
- [53] SAUERBREY, G. “Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung”. **Zeitschrift für Physik**, v. 155, n. 2, pp. 206-222, 1959.
- [54] GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TORRESI, R. M. “Calibration of the electrochemical quartz crystal microbalance”. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 9, pp. 2657-2660, set. 1991.
- [55] BRUCKESTEIN, S.; SHAY, M. “ Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution”. **Electrochimica Acta**, v. 30, pp. 1295-1300, 1985.
- [56] KANAZAWA, K. K; GORDON, J. G. “The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid”. **Analytical Chimica Acta**, v. 175, pp. 99-101, 1985.
- [57] ENGSTROM, R. C.; MEANEY, T.; TOPLE, R. et al. “Spatiotemporal description of the diffusion layer with a microelectrode probe”. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 15, pp. 2005-2010, 1987.
- [58] ENGSTROM, R. C.; WEBER, M.; WUNDER, D. J. et al. “Measurements within the diffusion layer using a micoelectrode probe”. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 4, pp. 844-848, 1986.
- [59] BARD, A. J.; FAN, F. -R. F.; KWAK, J. et al. “Scanning electrochemical microscopy - Introduction and principles”. **Analytical Chemistry**, v. 61, n. 2, pp. 132-138, 1989.

- [60] WIPF, D. O.; BARD, A. J.; TALLMAN, D. E. "Scanning electrochemical microscopy. 21. Constant-current imaging with an autoswitching controller". **Analytical Chemistry**, v. 65 n. 10, pp. 1373-1377, 1993.
- [61] GABRIELLI, C.; HUET, F.; KEDDAM, M. et al. "Scanning electrochemical microscopy imaging by means of high-frequency impedance measurements in feedback mode". **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 31, pp. 11620-11626, 2004.
- [62] Disponível em: < <http://www.lise.upmc.fr> >. Acesso em: 1 jan. 2007.
- [63] HORROCKS, B. R.; SCHMIDTKE, D.; HELLER, A. et al. "Scanning electrochemical microscopy .24. Enzyme ultramicroelectrodes for the measurement of hydrogen-peroxide at surfaces". **Journal of the Analytical Chemistry**, v. 65, n. 24, pp. 3605-3614, 1993.
- [64] KATEMANN, B. B.; INCHAUSPE, C. G.; CASTRO, P. A. et al. "Precursor sites for localised corrosion on lacquered tinplates visualised by means of alternating current scanning electrochemical microscopy". **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, pp. 1115-1121, 2003.
- [65] GABRIELLI, C.; OSTERMANN, E.; PERROT, H. et al. "Concentration mapping around copper microelectrodes studied by scanning electrochemical microscopy". **Electrochemistry Communications**, v. 7, pp. 962-968, 2005.
- [66] GABRIELLI, C. "Identification of Electrochemical processes by frequency analysis". In: **Technical report n° 004/83**, Schulumberger Technologies, 1983.
- [67] ETCHENIQUE, R. A.; CALVO, E. J. "Electrochemical quartz crystal impedance study of redox hydrogel mediators for amperometric enzyme electrodes". **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 23, pp. 4833-4841, 1997.